

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2005年1月6日 (06.01.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/001970 A1

(51) 国際特許分類 <sup>7</sup> :	H01M 8/02, 8/12, 8/24		[JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
(21) 国際出願番号:	PCT/JP2004/009347		(72) 発明者; および
(22) 国際出願日:	2004年6月25日 (25.06.2004)		(75) 発明者/出願人(米国についてのみ); 芳片 邦聰 (YOSHIKATA, Kuniaki) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 三上 豪一 (MIKAMI, Koichi) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 坂元 宏年 (SAKAMOTO, Hirotoshi) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語:	日本語		(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
(26) 国際公開の言語:	日本語		(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
(30) 優先権データ:	特願2003-182618 2003年6月26日 (26.06.2003) JP 特願2003-271191 2003年7月4日 (04.07.2003) JP 特願2003-278485 2003年7月23日 (23.07.2003) JP 特願2004-071596 2004年3月12日 (12.03.2004) JP		

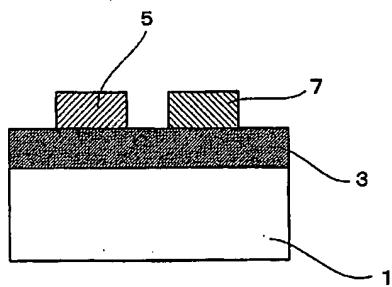
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

/続葉有/

(54) Title: SOLID OXIDE FUEL CELL

(54)発明の名称: 固体酸化物形燃料電池



(57) Abstract: A solid oxide fuel cell is disclosed which has improved problems such as vulnerability and high cost conventional planar/tubular solid oxide fuel cells involved. The solid oxide fuel cell is a membrane-free solid oxide fuel cell to which a mixture gas of a fuel gas and an oxidant gas is supplied for generation of electricity, and comprises a substrate (1), an electrolyte (3) which is arranged on one surface of the substrate (1), and at least one electrode body (E) which is composed of a fuel electrode (5) and an air electrode (7) arranged on the same surface of the electrolyte (3) at a certain distance from each other.

(57)要約:

本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、従来の平板型、円筒型固体酸化物形燃料電池の脆弱性、高コストを改善した、燃料ガス及び酸化剤ガスの混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池であって、基板(1)と、この基板(1)の一面向に配置される電解質(3)と、この電解質(3)の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極(5)及び空気極(7)からなる少なくとも1つの電極体Eを備えている。

WO 2005/001970 A1

BEST AVAILABLE COPY



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>P04-55</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	
		See Form PCT/IPEA/416
International application No. <b>PCT/JP2004/009347</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>25.06.2004</b>	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) <b>26.06.2003</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC		
Applicant <b>DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.</b>		

<p>1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <b>4</b> sheets, including this cover sheet.</p> <p>3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:</p> <p>a. <input type="checkbox"/> (<i>sent to the applicant and to the International Bureau</i>) a total of _____ sheets, as follows:</p> <p><input type="checkbox"/> sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).</p> <p><input type="checkbox"/> sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (<i>sent to the International Bureau only</i>) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) _____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).</p>																	
<p>4. This report contains indications relating to the following items:</p> <table style="margin-left: 20px; border-collapse: collapse;"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Box No. I Basis of the report</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. II Priority</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. IV Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VI Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VII Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VIII Certain observations on the international application</td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. I Basis of the report	<input type="checkbox"/>	Box No. II Priority	<input type="checkbox"/>	Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	<input type="checkbox"/>	Box No. IV Lack of unity of invention	<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	<input type="checkbox"/>	Box No. VI Certain documents cited	<input type="checkbox"/>	Box No. VII Certain defects in the international application	<input type="checkbox"/>	Box No. VIII Certain observations on the international application
<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. I Basis of the report																
<input type="checkbox"/>	Box No. II Priority																
<input type="checkbox"/>	Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																
<input type="checkbox"/>	Box No. IV Lack of unity of invention																
<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																
<input type="checkbox"/>	Box No. VI Certain documents cited																
<input type="checkbox"/>	Box No. VII Certain defects in the international application																
<input type="checkbox"/>	Box No. VIII Certain observations on the international application																

Date of submission of the demand	Date of completion of this report
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/JP2004/009347

## Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- This report is based on translations from the original language into the following language \_\_\_\_\_ which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- international search (Rule 12.3 and 23.1(b))  
 publication of the international application (Rule 12.4)  
 international preliminary examination (Rule 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements of the international application, this report is based on (replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):
- the international application as originally filed/furnished  
 the description:  
 pages \_\_\_\_\_ as originally filed/furnished  
 pages\* \_\_\_\_\_ received by this Authority on \_\_\_\_\_  
 pages\* \_\_\_\_\_ received by this Authority on \_\_\_\_\_
- the claims:  
 nos. \_\_\_\_\_ as originally filed/furnished  
 nos.\* \_\_\_\_\_ as amended (together with any statement) under Article 19  
 nos.\* \_\_\_\_\_ received by this Authority on \_\_\_\_\_  
 nos.\* \_\_\_\_\_ received by this Authority on \_\_\_\_\_
- the drawings:  
 sheets \_\_\_\_\_ as originally filed/furnished  
 sheets\* \_\_\_\_\_ received by this Authority on \_\_\_\_\_  
 sheets\* \_\_\_\_\_ received by this Authority on \_\_\_\_\_
- a sequence listing and/or any related table(s) – see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3.  The amendments have resulted in the cancellation of:
- the description, pages \_\_\_\_\_  
 the claims, nos. \_\_\_\_\_  
 the drawings, sheets/figs \_\_\_\_\_  
 the sequence listing (specify): \_\_\_\_\_  
 any table(s) related to sequence listing (specify): \_\_\_\_\_
4.  This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- the description, pages \_\_\_\_\_  
 the claims, nos. \_\_\_\_\_  
 the drawings, sheets/figs \_\_\_\_\_  
 the sequence listing (specify): \_\_\_\_\_  
 any table(s) related to sequence listing (specify): \_\_\_\_\_

\* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

## INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.  
PCT/JP2004/009347

Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	
<b>1. Statement</b>		
Novelty (N)	Claims	<u>1-16</u>
	Claims	_____
Inventive step (IS)	Claims	_____
	Claims	<u>1-16</u>
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-16</u>
	Claims	_____
<b>2. Citations and explanations (Rule 70.7)</b>		
Document 1: JP 8-264195 A (Director General of the Agency of Industrial Science and Technology), 11 October 1996		
Document 2: JP 2002-280015 A (The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 27 September 2002		
Document 3: JP 2780885 B2 (YKK Corp.), 30 July 1998		
Claims 1 to 16		
<p>The invention set forth in claims 1 to 16 does not involve an inventive step in the light of documents 1 to 3 cited in the international search report.</p> <p>Documents 1 and 2 disclose solid oxide fuel cells which are configured from a fuel electrode and an air electrode that have been disposed upon the same surface of an electrolyte material.</p> <p>Document 3 discloses the technical feature of supporting an electrolyte material and solid oxide fuel cells that comprise a fuel electrode and an air electrode upon both surfaces of a substrate.</p> <p>It is possible for a person skilled in the art to select an appropriate configuration for supporting the solid oxide fuel cells, and thus it can be considered to</p>		

## INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.  
PCT/JP2004/009347

Box No. V      Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

have been easy for a person skilled in the art to conceive of configuring so that the solid oxide fuel cells that are supported upon an electrolyte material, which are disclosed in documents 1 and 2, are in turn supported upon a substrate in the light of the technical feature that is disclosed in document 3.

Meanwhile, in the written response the applicant asserts that it would not have been easy for a person skilled in the art to conceive of the inventions that are set forth in the present invention in the light of documents 1 to 3 based on the fact that the electrolyte materials in the inventions that are disclosed in documents 1 and 2 are not thin films, and the fact that the substrate in the invention that is disclosed in document 3 has a hollow section. However, the invention that is set forth in claims 1 to 16 of the present application is not characterized by the feature wherein the electrolyte material is a thin film or the feature wherein the substrate does not have a hollow part; therefore, the abovementioned assertions by the applicant are not applicable.

25. 6. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

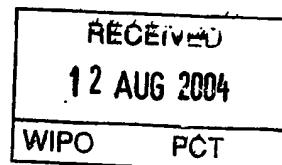
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2004年 3月12日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-071596  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2004-071596]

出願人 大日本印刷株式会社  
Applicant(s):

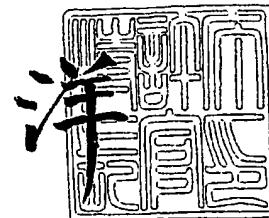


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3067660

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 912004JP  
**【提出日】** 平成16年 3月12日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** H01M 8/02  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
 【氏名】 坂元 宏年  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
 【氏名】 芳片 邦聰  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000002897  
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100065215  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 三枝 英二  
 【電話番号】 06-6203-0941  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100094101  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 館 泰光  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100114616  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 真下 晋一  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100124028  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 松本 公雄  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100124039  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 立花 顯治  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 001616  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【包括委任状番号】 0400927

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを備えた固体酸化物形燃料電池であつて、

前記各単電池セルを支持する基板を備えており、

前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板に形成された凹部に配置されるとともに前記燃料極及び空気極は前記各電解質上に所定間隔をおいて配置されている、固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 2】**

電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを複数備えた固体酸化物形燃料電池であつて、

前記各単電池セルを支持する基板を備えており、

前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板に形成された複数の凹部にそれぞれ配置されるとともに前記燃料極及び空気極は前記各電解質上に所定間隔をおいて配置されている、固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 3】**

前記単電池セルを接続するインターフコネクタをさらに備えている、請求項 2 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 4】**

前記基板の両面には、凹部がそれぞれ形成されており、

前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板両面の凹部にそれぞれ配置されるとともに、前記燃料極及び空気極は前記各電解質上に所定間隔をおいて配置されている、請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 5】**

前記基板の両面には、複数の凹部がそれぞれ形成されており、

前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板両面の凹部にそれぞれ配置されるとともに、前記燃料極及び空気極は前記各電解質上に所定間隔をおいて配置されている、請求項 2 または 3 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 6】**

前記凹部の深さは、 $5 \mu m \sim 5 mm$ である、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 7】**

前記各凹部は、帯状に形成されるとともに $10 \mu m \sim 10 mm$ の幅を有している、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 8】**

前記基板は、セラミックス系材料から構成されている、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体酸化物形燃料電池及びこれに用いる基板

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池（S O F C）に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、固体酸化物形燃料電池のセルデザインとして、平板型（スタック型）、円筒型（チューブ型）などが提案されている。

【0003】

平板型セルは、板状の電解質の表面及び裏面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、こうして形成されたセルはセパレーターを介して複数個積層された状態で使用される。セパレーターは各セルに供給される燃料ガスと酸化剤ガスとを完全に分離する役割を果たしており、各セルとセパレーターとの間にはガスシールが施されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、この平板型セルでは、セルに対して圧力をかけてガスシールを施すため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

【0004】

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特許文献2）。ところが、円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

【0005】

さらに、次の問題もある。平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質を薄膜化することによる内部抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると振動や熱サイクルなどに対して脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

【0006】

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料ガスおよび酸化剤ガスの混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）。この燃料電池によれば、燃料ガスと酸化剤ガスとを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

【特許文献1】特開平5-3045号公報（第1頁、第6図）

【特許文献2】特開平5-94830号公報（第1頁、第1図）

【特許文献3】特開平8-264195号公報（第2-3頁、第1図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献3に記載の非隔膜式固体酸化物形燃料電池のように、電解質を支持基板として用いる場合、完成品となる前の運搬中や製造時に、強い衝撃による割れや欠損が生じないように、ある程度の厚みが必要とされる。そのため、電池性能に比して必要以上に電解質材料を使用し、材料コストが高くなることがあった。

【0008】

また、次のような問題もあった。この燃料電池では、一対の燃料極と空気極とからなる電極体を電解質上に複数個配置している。そして、隣接する電極体間の燃料極と空気極とをインターフコネクタで直列に接続している。ところが、この構造では、隣接する電極体間に電解質が存在しているため、発電時にはこの電解質が酸素イオンの移動する経路となり

得る。そのため、電極体間の電解質と、この電解質を挟む燃料極及び空気極とが燃料電池を構成して発電することになる。この場合、酸素イオンは、空気極から、隣接する電極体の燃料極へも移動可能となるため、起電力が減少する可能性がある。これにより、本来の単電池セルの起電力と、電極体間に形成される電池の起電力とが相殺され、所望の出力特性が得られないという問題がある。

## 【0009】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、高い耐久性を得ることがで、さらに高い発電出力を得ることができる固形酸化物形燃料電池を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明は、電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを備えた固体酸化物形燃料電池であって、上記問題を解決するためになされたものであり、前記各単電池セルを支持する基板を備えており、前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板に形成された凹部に配置されるとともに、前記燃料極及び空気極は前記電解質上に所定間隔を置いて配置されている。

## 【0011】

この構成によれば、電解質が基板上に支持されているため、電解質を薄膜化しても強い衝撃、振動、及び熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができるとともに、材料コストを低減することができる。

## 【0012】

また、本発明は、電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを複数備えた固体酸化物形燃料電池であって、上記問題を解決するためになされたものであり、前記各単電池セルを支持する基板を備えており、前記各単電池セルにおいて、前記電解質は前記基板に形成された複数の凹部にそれぞれ配置されるとともに、前記燃料極及び空気極は前記電解質上に所定間隔を置いて配置されている。

## 【0013】

この構成によれば、各単電池セルの電解質が、基板に形成された複数の凹部にそれぞれ配置されているため、各電解質は各凹部間に形成される壁によって仕切られた状態となる。したがって、隣接する単電池セル間においては、電解質が非接触状態となるため、従来例のような隣接する電極間に存在する電解質が酸素イオンの経路となって起電力が減少する可能性を低減することができる。その結果、高い電圧、及び出力を得ることができる。

## 【0014】

また、基板上にインターロネクタを配置して単電池セルを直列、並列、またはそれらが混在した状態で接続することもできる。但し、インターロネクタ或いは集電体を形成・接続していない構成のものであっても本発明の燃料電池としては使用可能であり、その場合は、本発明の燃料電池をセットする装置等に、インターロネクタや集電体を設けておき、この燃料電池を装置にセットしたときに、各電極の必要箇所にインターロネクタや集電体が接続される構造とすればよい。

## 【0015】

上記燃料電池においては、複数の単電池セルは、基板の両面にそれぞれ形成することが可能である。これにより、より多くの単電池セルを基板上に配置できるため、電池をコンパクトにしたままで高い出力を得ることができる。なお、この形態は、基板の一方面及び他方にしたままで単電池セルを1個ずつ形成する場合にも適用可能である。

## 【0016】

また、上記凹部の深さは、 $5 \mu m \sim 5 mm$ であることが好ましい。これは、 $5 \mu m$ よりも小さくなると、電解質を凹部内に配置するのが難しくなるからであり、 $5 mm$ よりも大きくなると、凹部に充填する電解質の量が多くなるが、電池性能に寄与するのに必要な量以上になると、かえってコストが高くなるからである。

## 【0017】

各凹部は、所望の電解質の形状に合わせて種々の形状にすることができるが、例えば帶状に形成することができる。このとき、凹部の幅は $10\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ にすることが好ましい。

#### 【0018】

また、単電池セルを支持する基板は、耐熱性の観点からセラミックス系材料から構成されていることが好ましい。ここで用いられるセラミックス系材料とは、例えばアルミナ系材料、シリカ系材料、ジルコニア系材料、又はチタニア系材料であることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池によれば、高い耐久性及び高い出力を得ることができます。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の断面図（a）及び平面図（b）である。

#### 【0021】

図1に示すように、この燃料電池は、2個の単電池セルCと、これを支持する基板1とを備えている。単電池セルCは、平面規矩形状の電解質3と、この電解質3上に配置された带状の燃料極5及び空気極7とで構成されている。また、基板1の一方には、2つのたたみ状の燃料極5及び空気極7とで構成されている。また、基板1の一方には、2つのたたみ状の燃料極5及び空気極7とで構成されている。また、基板1の一方には、2つのたたみ状の燃料極5及び空気極7とで構成されている。また、基板1の一方には、2つのたたみ状の燃料極5及び空気極7とで構成されている。また、基板1の一方には、2つのたたみ状の燃料極5及び空気極7とで構成されている。これにより、各電解質3は、凹部11間の壁12によって仕切られた状態になっている。このとき、各凹部11の深さは、 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ であること切られた状態になっている。このとき、各凹部11の深さは、 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ であること切られた状態になっている。このとき、各凹部11の深さは、 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ であること切られた状態になっている。これは、 $5\mu\text{m}$ よりも小さくなると、凹部11内からはみ出さないように電解質3を配置するのが難しくなるからであり、 $5\text{mm}$ より大きくすると電解質3において電池反応に寄与しない部分が多くなり、コストが高くなるからである。

#### 【0022】

電解質3上面の燃料極5と空気極7とは所定間隔をおいて配置されており、この間隔は、例えば $1 \sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 500\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、隣接する単電池セルC間の間隔は、つまり凹部11間の壁12の幅は、 $10 \sim 500\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $1000 \sim 3000\mu\text{m}$ とすることが好ましい。そして、両単電池セルCは、インターフェクタ9によって直列に接続されている。つまり、一方の単電池セル（左側）の空気極7と他方の単電池セルの燃料極5がインターフェクタ9によって接続されている。

#### 【0023】

次に、上記のように構成された燃料電池の材質について説明する。基板1は、電解質3との密着性に優れ、且つ、 $1500^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性に優れた材料で形成されることが好ましい。具体的には、アルミナ系材料、シリカ系材料、ジルコニア系、またはチタン系材料等のセラミックス系材料を好ましく用いることができる。なお、基板1の厚みは、ある程度の耐久性を維持するという観点から、 $100\mu\text{m}$ 以上にすることが好ましい。

#### 【0024】

電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば $(\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_3$ 等のセリウム系酸化物、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}_3$ 等のランタン・ガレード系酸化物、スカンジウム安定化ジルコニア（ $\text{Sc}\text{SZ}$ ）、イットリア安定化ジルコニア（ $\text{YSZ}$ ）等のジルコニア系酸化物などを用いることができる。

#### 【0025】

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の平均粒径は、好ましくは $10\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $50\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $100\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ である。なお、平均粒径は、例えば、JIS Z 8901にしたがって計測することができる。

[0026]

【0026】 燃料極5を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ニッケルと酸素イオン伝導性材料との混合物を用いることができる。このとき用いられる金属は、ニッケルに限定されることなく、コバルトや貴金属（白金、ルテニウム、パラジウム等）の還元性雰囲気されることなく、酸素イオン伝導性材料としては、例えは（中で安定な金属を用いることができる。また、酸素イオン伝導性材料としては、例えは（Ce, Sm)O<sub>3</sub>, (Ce, Gd)O<sub>3</sub>などのセリヤ系酸化物、(La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3</sub>などのランタンガレード系酸化物、スカンジア安定化ジルコニア (ScSZ) やイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などのジルコニア系酸化物などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を挙げることができ、このようなセラミックス材料と、ニッケルとの混合物で燃料極5を形成することが好ましい。なお、酸素イオン伝導性セラミックス材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1種を単独で、或いは2種以上を混合して使用することができる。

[0027]

【0027】 空気極7を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を使用することができる。具体的には $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ などを挙げることができる。これらセラミックス粉末は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を混合して使用することもできる。

[0028]

【0028】  
また、インターフェクタ9は、Pt, Au, Ag, Ni, Cu, SUS等の導電性を有する金属、或いは金属系材料、又はLa(Cr, Mg)O<sub>3</sub>, (La, Ca)CrO<sub>3</sub>, (La, Sr)CrO<sub>3</sub>などのランタン・クロマイト系等の導電性セラミックス材料によって形成することができ、これらのうちの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0029]

【0029】 上記電解質3、燃料極5、及び空氣極7は、上述した材料を主成分として、さらにバインダー、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。電解質3は、焼結後に凹部11の深さと同じか若しくはこれよりも小さい厚さ、例えば $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ $500\text{ }\mu\text{m}$ となるように形成することが好ましい。また、燃料極5及び空氣極7の膜厚は焼結後に $1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $500\text{ }\mu\text{m}$ となるように形成するが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ $100\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、インターフェクタ9も、上述した材料に上記添加物を加えることにより形成される。

[0030]

【0030】 次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を説明する。まず、上述した材料からなる基板を準備する。このとき、基板1としては、射出成形、金型成形等によって凹部11が形成された状態のものを準備してもよいし、上述した材料の板材にサンドブラスト加工、リソグラフィ加工、切削加工等によって凹部を形成することもできる。続いて、上述した電解質3、燃料極5、及び空気極7用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれにバインダー、感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペースター、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷法に適合するように $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度であることが好ましい。同様に、インクジェット印刷法に適用するターコネクタ用ペーストも、上述した粉末材料にバインダー等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述した燃料極ペースト等と同じである。

[0031]

【0031】 続いて、図2(a)に示すような基板1の凹部11に、スクリーン印刷法によって電解質ペーストを充填した後、所定の時間及び温度で乾燥、焼結を行うことにより、電解質3を形成する。或いは、粉末材料を凹部11に充填してプレスし、押し固めることにより形状を形成する(図2(b))。次に、各電解質3上に、燃料極ペーストをスクリーン印刷法によ成する(図2(c))。これに続いて、各電解質3上に、燃料極5と所定間隔をおいて帯状の空気極ペーストを塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、燃料極5を形成する(図2(d))。これに続いて、各電解質3上に、燃料極5と所定間隔をおいて帯状の空気極ペーストを塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、燃料極5を形成する(図2(e))。

ストをスクリーン印刷法によって塗布し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、空気極7を形成する(図2(d))。こうして、基板1上に2個の単電池セルCが形成される。そして、左側の単電池セルCの空気極7と右側の単電池セルCの燃料極5との間に、インタークネクタ用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、所定の時間及び温度で乾燥・焼結して、インタークネクタ9を形成する(図2(e))。以上の工程により、本実施形態に係る燃料電池が完成する。なお、上記ペーストに感光性高分子を使用する場合には、乾燥、露光工程を経た後、焼結する必要がある。

#### 【0032】

上記ように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず両単電池セルCが配置された基板1の一方面上に、水素、又はメタン、エタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気等の酸化剤ガスとの混合ガスを高温の状態(例えば、400～1000℃)で供給する。これにより、各単電池セルCにおける燃料極5と空気極7との間の電解質3の主に表層付近で、酸素イオン伝導が起こり発電が行われる。

#### 【0033】

以上のように本実施形態に係る燃料電池では、各単電池セルCの電解質3が、基板1に形成された各凹部11にそれぞれ配置されているため、各電解質3は各凹部11間に形成される壁12によって仕切られた状態となる。したがって、隣接する単電池セルC間においては、電解質3が非接触状態となるため、従来例のように隣接する電極間に存在する電解質が酸素イオンの経路となって起電力が減少する可能性を低減することができる。その結果、高い出力を得ることができる。

#### 【0034】

ところで、上記説明では、各単電池セルCを直列に接続した例を説明したが、並列に接続することができるのは勿論である。その例を図3に示す。同図に示すように、この燃料電池は、各単電池セルCにおける燃料極5同士及び空気極7同士がインタークネクタ9によって接続されている。このように、電解質3上に複数の単電池セルCを配置したものを使って接続している。基板として準備しておけば、インタークネクタ9の配線を変更するだけで、用途に合わせて単電池セルCを直列或いは並列に接続することができる。

#### 【0035】

また、基板1の一方面だけでなく、他方面にも単電池セルCを形成することもできる。すなわち、図4に示すように、基板1の両面に凹部11を形成しておき、各凹部11に上述した単電池セルCをそれぞれ形成する。各単電池セルCは、上記と同様にインタークネクタ9によって接続することができるが、基板1の各面に形成されている単電池セルCを接続する場合には、例えば、基板1に貫通孔を形成し、この貫通孔を通過するインタークネクタ等の導電材を介して、両面の単電池セルCを接続すればよい。このように、基板1の両面に単電池セルCを形成することで、燃料電池をコンパクトにしたままで、発電出力を増大させることができる。

#### 【0036】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記実施形態では、複数の単電池セルCを基板1上に配置しているが、これに限定されるものではなく、図5に示すように、基板1の一方面に1つの凹部11を形成し、この凹部11に単電池セルCを配置することで、単電池セルを1つのみ有する燃料電池を構成することもできる。このとき、図6に示すように、基板1の一方面のみならず他方面にも凹部11を形成し、この凹部11に単電池セルCを配置することもできる。

#### 【0037】

また、上記実施形態では、電解質3を凹部11内全体に充填しているが、隣接する電解質3が接触しない限りは、凹部11の深さよりも電解質3の層厚が小さくてもよいし、また大きくてもよい。また、上記実施形態では、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、ドクターブレード法、スプレーコート法、リソグラフィー法、泳動電着法、ロールコート法、ディスペンサークート法、CVD、

EVD、スパッタリング法、転写法等の印刷方法等、その他一般的な印刷法を用いることができる。また、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他的一般的なプレス工程を用いることができる。

#### 【実施例】

##### 【0038】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

##### 【0039】

基板材料として厚み5mmのアルミナ基板を使用した。この基板に対し、サンドブラスト加工により深さ2mm、幅2mm、長さ10mmの平面規矩形状の凹部を2mmの間隔をあけて2つ形成した。電解質材料としてはGDC ( $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.9}$ ) 粉末を使用し、燃料極材料としてNiO粉末 ( $0.01 \sim 1\mu m$ 、平均  $0.1\mu m$ )、SDCた。また、燃料極材料としてSSC ( $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ ) 粉末 ( $0.1 \sim 10\mu m$ 、平均  $3\mu m$ ) を重量比で7:3となる ( $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ) 粉末 (粒径  $1 \sim 10\mu m$ 、平均  $5\mu m$ ) を重量比で7:3となる。セルロース系バインダーを混合し、燃料極ペーストを作製した。燃るよう混合した後、セルロース系バインダーを混合し、燃料極ペーストを作製した。空気極材料ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した  $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  とした。空気極材料ペーストの粘度は、セルロース系バインダーを混合し、空気極ペーストを作製した。空気極ペーストの粘度は、燃料極と同様にスクリーン印刷に適した  $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  とした。

##### 【0040】

次に、上記基板の各凹部にGDC粉末を充填し  $1600^\circ C$  で5時間焼結し、電解質を形成した。続いて、燃料極ペーストをスクリーン印刷法によって各電解質上に、幅  $500\mu m$ 、長さ  $7\text{mm}$ 、塗布厚み  $50\mu m$  となるように塗布した。そして、 $130^\circ C$  で15分間乾燥し後、 $1450^\circ C$  で1時間で焼結し、燃料極を形成した。これに続いて、各燃料極と空気極とを連結し後、 $1450^\circ C$  で1時間で焼結し、燃料極を形成した。これに並ぶように、各電解質上に空気極ペーストをスクリーン印刷法によって幅  $500\mu m$ 、長さ  $7\text{mm}$ 、塗布厚み  $50\mu m$  となるように塗布した。このとき、燃料極と空気極との間隔は  $200\mu m$  になるようにした。そして、 $130^\circ C$  で15分間乾燥した後、 $120^\circ C$  で1時間焼結し、空気極を形成した。こうして、2つの単電池セルが形成された。

##### 【0041】

次に、この単電池セル間を直列になるようにインターロケクタで接続した。より詳細には、Auを主成分とするペーストにより単電池セル間の隣接する燃料極と空気極とを連結するよう印刷した。その後に  $150^\circ C$  で20分間乾燥後、 $900^\circ C$  にて2時間焼結し、実施例に係る固体酸化物形燃料電池を得た。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0042】

【図1】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態の断面図(a)及び平面図(b)である。

【図2】図1に係る固体酸化物形燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

【図3】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の他の例を示す平面図である。

【図4】本発明に係る固体酸化物形燃料電池のさらに他の例を示す断面図である。

【図5】本発明に係る固体酸化物形燃料電池のさらに異なる他の例を示す断面図である。

【図6】図5の変形例を示す断面図である。

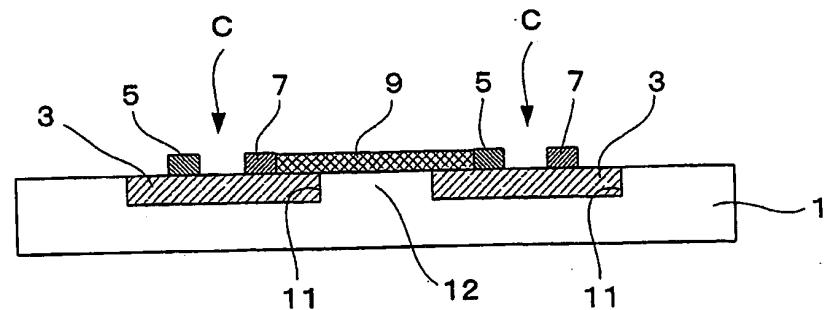
#### 【符号の説明】

##### 【0043】

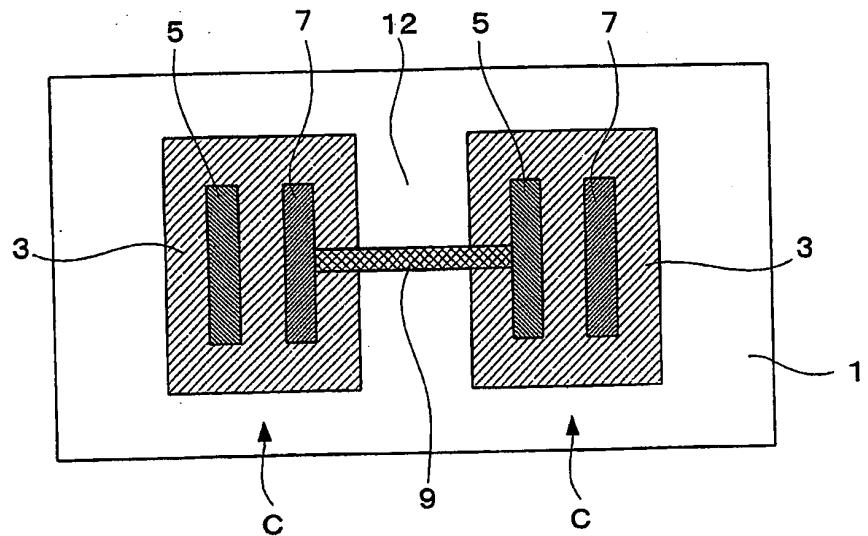
- |     |          |
|-----|----------|
| 1   | 基板       |
| 1 1 | 凹部       |
| 3   | 電解質      |
| 5   | 燃料極      |
| 7   | 空気極      |
| 9   | インターロケクタ |

【書類名】図面  
【図1】

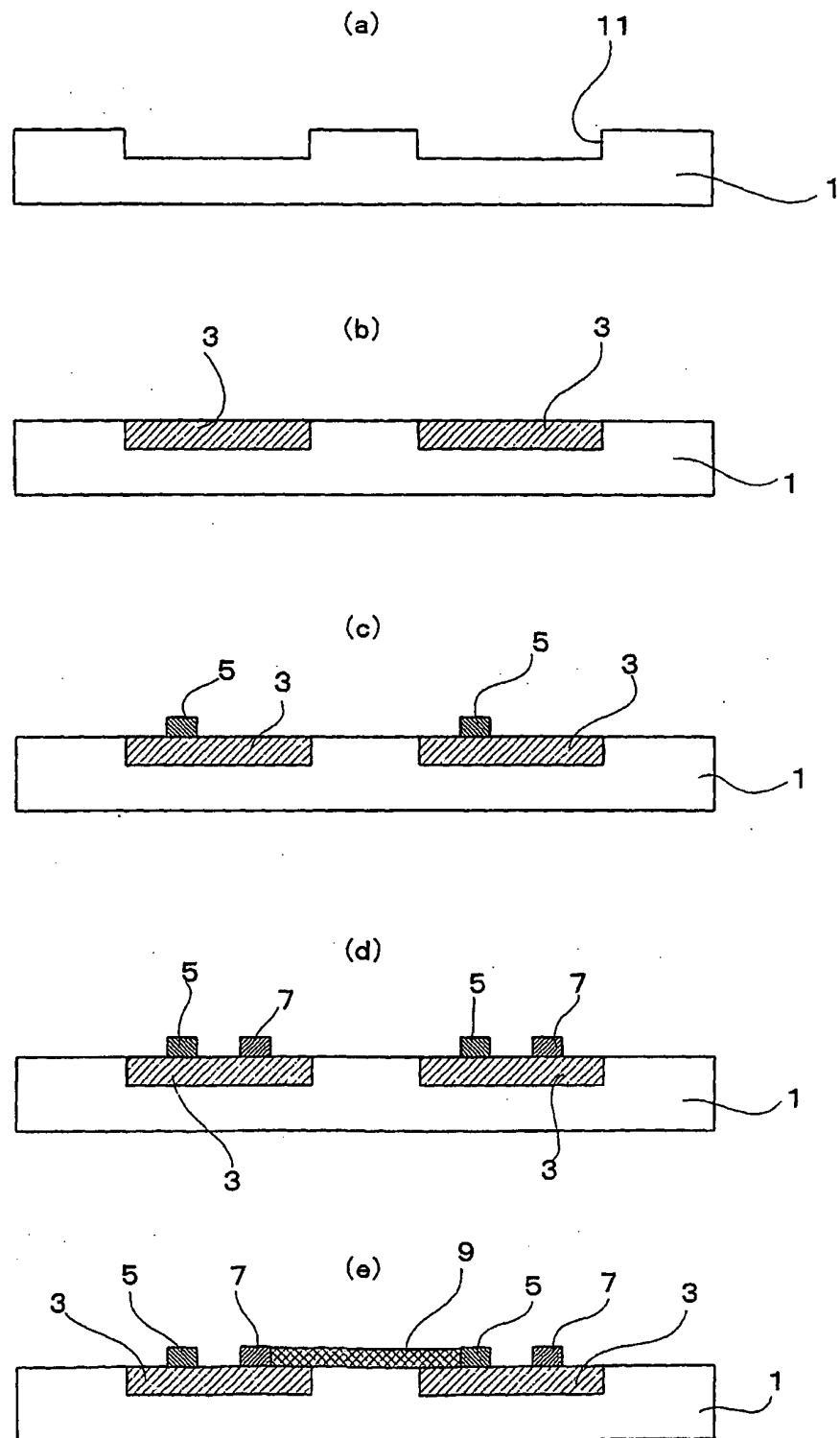
(a)



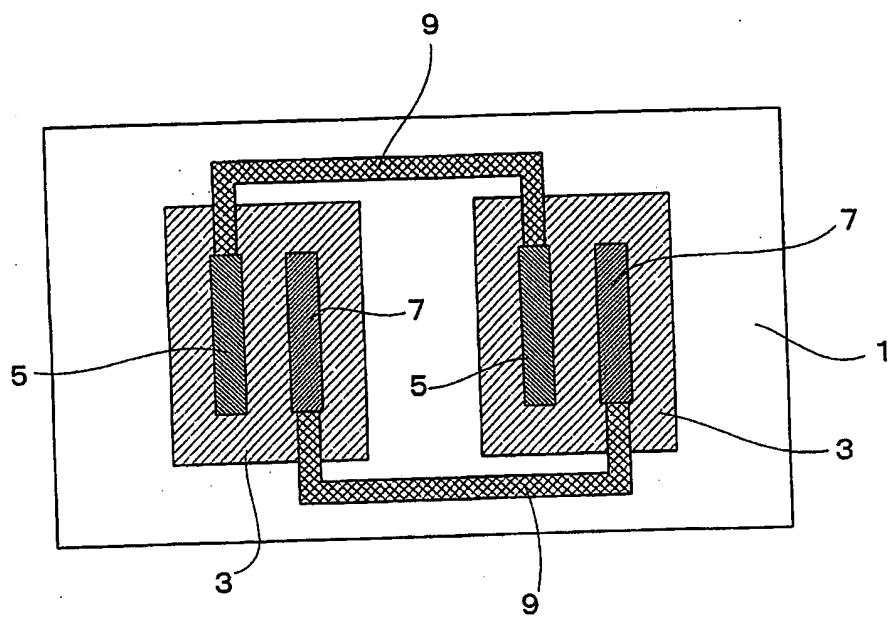
(b)



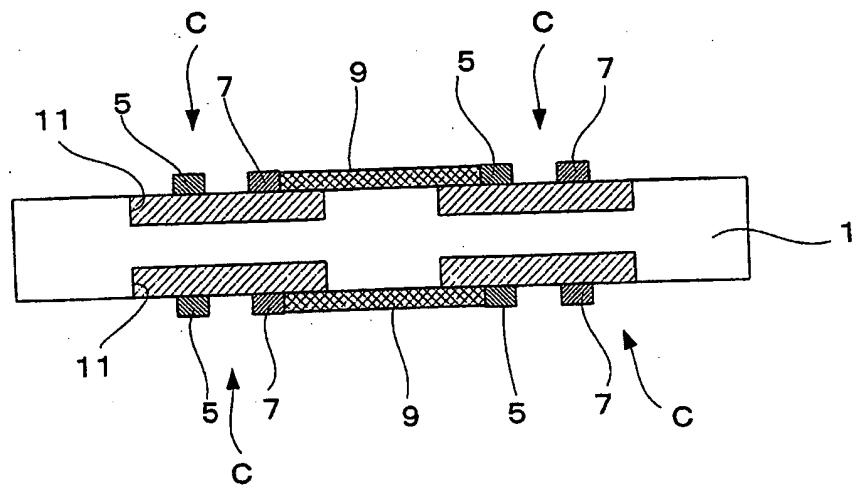
【図2】



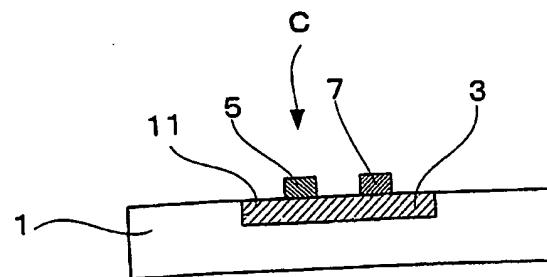
【図3】



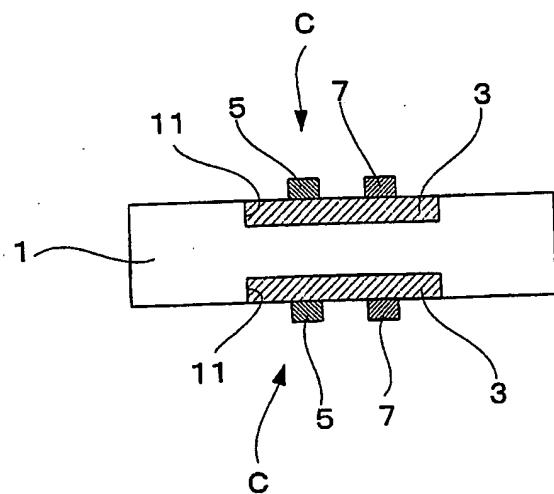
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高い耐久性、発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池を提供する

【解決手段】 電解質3、燃料極5、及び空気極7を有する単電池セルCを備えた固体酸化物形燃料電池であって、各単電池セルCを支持する基板1を備えており、各単電池セルCにおいて、電解質3は基板1に形成された凹部11に配置されるとともに燃料極5及び空気極7は各電解質3上に所定間隔をおいて配置されている。

【選択図】 図1

特願 2004-071596

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名

大日本印刷株式会社

日本国特許庁 25.6.2004  
JAPAN PATENT OFFICE

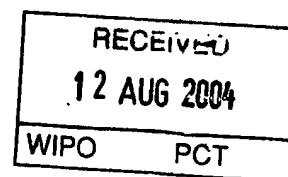
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2003年 7月23日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-278485  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-278485]

出願人 大日本印刷株式会社  
Applicant(s):

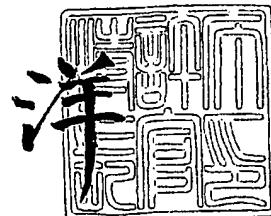


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 4122003JP  
**【提出日】** 平成15年 7月23日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** H01M 8/02  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
 【氏名】 芳片 邦聰  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
 【氏名】 三上 豪一  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000002897  
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100065215  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 三枝 英二  
 【電話番号】 06-6203-0941  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100094101  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 館 泰光  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100114616  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 真下 晋一  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100124028  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 松本 公雄  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100124039  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 立花 顯治  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 001616  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを複数個備えた固体酸化物形燃料電池であって、

前記複数の単電池セルを支持する基板と、

前記複数の単電池セル間を接続するインターコネクターとを備え、

前記各単電池セルの電解質は、所定間隔をおいて印刷によって前記基板上に形成されており、

前記燃料極及び空気極は前記電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置されている固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 2】**

前記複数の単電池セルは、前記基板の両面に配置されている請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 3】**

前記各電解質の間に配置される絶縁膜をさらに備えている請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項 4】**

前記基板は、セラミックス系材料から構成されている請求項 1 から 3 のいずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

100011

本発明は、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池(SOFC)に関する。

【背景技術】

## 【背景技术】

[0 0 0 2]

従来より、固体酸化物形燃料電池のセルアサインとして、平板型（パラレル型）や  
型（チューブ型）などが提案されている。

[0 0 0 3]

[0 0 0 4]

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極を配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特許文献2）。ところが、円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

[0005]

さらに、次の問題もある。平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質の薄膜化が要求され、電解質材料のオーミックな抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

• [0006]

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料および空気の混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）。この燃料電池によれば、燃料ガスと空気とを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

[0007]

また、この非隔膜式固体酸化物形燃料電池では、酸素イオンの伝導が固体電解質の表面付近で起こり、燃料極と空気極とを固体電解質の同一面上に近接して形成するため、平板型や円筒型のように電解質の厚みが電池の性能に直接影響することはない。したがって、電池の性能を維持したまま電解質の厚みを増すことができ、これによって脆弱性を改善することが可能となる。

【特許文献1】特開平5-3045号公報(第1頁、第6図)

【特許文献1】特開10-103336  
【特許文献2】特開平5-94830号公報（第1頁、第1図）

〔特許文献2〕特開平3-94856号公報(第2-3頁、第1図)

【特許文】

## 【発明の開示】

### 【発明が解決しようとする課題】

100081

## 【0008】 二酸化二鉄による固体酸化

上記のよう

改善している。ところが、電池反応に寄与するのは主として電解質の反応性で、このように電解質の厚みを増したとしても電池としての性能が向上するわけではなく、電解質の厚みを増すことでかえって製造コストが高くなるという問題がある。

出証特2004-3067573

## 【0009】

また、次のような問題もある。特許文献3の燃料電池では、一对の燃料極と空気極とを単電池セルと考えて、複数の単電池セルを電解質上に配置している。そして隣接する単電池セル間の燃料極と空気極とをインターロネクターで接続している。ところが、この構造では、隣接する単電池セル間に電解質が存在しているため、発電時にはこの電解質が酸素イオンの移動する経路となり得る。そのため、単電池セル間の電解質と、この電解質を挟む燃料極及び空気極とが燃料電池を構成して発電することになる。この場合、酸素イオンは、隣接する単電池セルの空気極から燃料極へと移動するため、この部分において本来单電池セルとは逆向きの電界が発生することになる。これにより、本来の単電池セルの起電力と、単電池セル間に形成される電池の起電力とが打ち消し合うため、燃料電池全体の起電力が下がり、電池性能が低下するという問題があった。

## 【0010】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明は、電解質、燃料極、及び空気極を有する単電池セルを複数個備えた固体酸化物形燃料電池であって、上記目的を達成するためになされたものであり、前記複数の単電池セルを支持する基板と、前記複数の単電池セル間を接続するインターロネクターとを備え、前記各単電池セルの電解質は、所定間隔をおいて印刷によって前記基板上に形成されており、前記燃料極及び空気極は前記電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置されている。

## 【0012】

この構成によれば、電解質が基板によって支持されているため、印刷によって薄膜の電解質を形成しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。特に、このタイプの燃料電池では、電池反応に寄与する部分が電解質の表層付近のみであり、他の部分は電池反応に寄与していないそのため、電解質を薄膜化しても電池性能にはほとんど影響を与えることはなく、薄膜化によってコストを低減することができる。

## 【0013】

さらに、この燃料電池では、各単電池セルの電解質が所定間隔をおいて配置されているため、次のような効果も得ることができる。すなわち、上記燃料電池では、各単電池セルが分離して配置され、インターロネクターによって接続されている。したがって、従来例のように単電池セル間に電解質が存在しないため、酸素イオンの経路を断つことができ、単電池セル間に燃料電池が形成されるのを防止することができる。その結果、燃料電池の起電力が低下するのを防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

## 【0014】

上記のような構成の単電池セルは、基板の一方面のみに配置することもできるが、基板の両面に配置することもできる。こうすることで、一枚の基板に多数の単電池セルを形成することができ、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

## 【0015】

また、上記燃料電池は、前記各電解質の間に配置される絶縁膜をさらに備えていることが好ましい。このようにすると、前記電解質間が絶縁されるため、従来例のように単電池セル間に燃料電池が形成されるのをより確実に防止することができ、その結果、高い発電出力を得ることができる。

## 【0016】

また、基板は、耐熱性の観点から、セラミックス系材料で構成することが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明の燃料電池によれば、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の一部断面図であり、図2はこの燃料電池の概略平面図である。

【0019】

図1及び図2に示すように、この燃料電池は、シート状の基板1と、その一方面上に配置された複数の単電池セルC（ここでは、2個を表示C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>）とを備えており、各単電池セルCはインターフェクター9によって直列に接続されている。

【0020】

各単電池セルCは、基板1の一方面上に配置される矩形状の電解質3と、この電解質3の同一面上に配置される一対の燃料極5及び空気極7と備えている。各単電池セルCの電解質3は、隣接する単電池セルCの電解質3と所定間隔をおいて隙間Sを形成するように配置されており、その間隔は例えば10~5000μmとすることが好ましく、10~500μmとすることがさらに好ましい。また、各電解質3上の燃料極5及び空気極7は帯状に形成され、所定間隔をおいて配置されている。このとき、燃料極5と空気極7との間の間隔Lは、例えば10~500μmとすることが好ましく、10~500μmとすることがさらに好ましい。また、図2に示すように、この燃料電池において両端に配置された電極、つまり一方の単電池セルC<sub>1</sub>の燃料極5、及び他方の単電池セルC<sub>2</sub>の空気極7には電流を取り出すための集電部8がそれぞれ形成されている。

【0021】

インターフェクター9は、上述のように隣接する単電池セルC間を接続しており、具体的には一方の単電池セルC<sub>1</sub>の空気極7と他方の単電池セルC<sub>2</sub>の燃料極5とを接続している。このとき、インターフェクター9は、電解質5上に形成されるとともに、隣接する単電池セルCの間では基板1上に配置され隙間Sを横断するように形成される。

【0022】

基板1は、電解質3との密着性に優れ、且つ、100℃以上の耐熱性に優れた材料で形成されることが好ましい。具体的には、SUS、或いはアルミナ系材料、シリカ系材料、チタン系材料等のセラミックス系材料を好ましく用いることができる。なお、基板1の厚みは、耐久性の観点から50μm以上にすることが好ましい。

【0023】

電解質3は、後述するようにスクリーン印刷によって基板1上に形成される。電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができる。例えば(Ce, Sm)O<sub>3</sub>, (Ce, Gd)O<sub>3</sub>, (La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3</sub>, Scandium安定化ジルコニア(ScSZ), イットリア安定化ジルコニア(YSZ)などの酸素イオン伝導性セラミックス系材料を用いることができる。

【0024】

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の粒径は、通常10nm~100μmであり、好ましくは100nm~10μmである。

【0025】

燃料極5を形成するセラミックス粉末材料としては、例えばニッケルと酸素イオン伝導性材料との混合物を用いることができる。このとき用いられる酸素イオン伝導性材料としては、例えば(Ce, Sm)O<sub>3</sub>, (Ce, Gd)O<sub>3</sub>などのセリウム系、(La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3</sub>などのランタン・ガレード系、スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)やイットリア安定化ジルコニア(YSZ)などのジルコニア系などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を挙げることができ、このようなセラミックス材料と、ニッケルと酸素イオン伝導性材料の混合物で燃料極5を形成することができる。このうち、ニッケル-セリウム系酸化物の混合物で燃料極5を形成することができる。

[0026]

【0026】 空気極7を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を使用することができる。具体的には $(Sm, Sr)CoO_3$ ,  $(La, Sr)MnO_3$ ,  $(La, Sr)FeO_3$ ,  $(La, Sr)CoO_3$ ,  $(La, Sr)(Fe, Co)O_3$ ,  $(La, Sr)Fe_2O_3$ ,  $(La, Sr)Co_2O_3$ ,  $(La, Sr)NiO_3$ などを挙げることができ、好ましくは $(Sm, Sr)CoO_3$ である。これらセラミックス粉末は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を混合して使用することもできる。

〔0027〕

【0027】 また、インターフローネクター9は、Pt, Au, Ni, Ag, Cu, SUS、又はLa(Cr, Mg)O<sub>3</sub>, (La, Ca)CrO<sub>3</sub>, (La, Sr)CrO<sub>3</sub>などのランタン系材料によって形成することができ、これらのうちの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[00281]

【0028】 上記電解質3、燃料極5、及び空気極7は、上述した材料を主成分として、さらにワニス、感光性高分子、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。そして、これら空気極3、燃料極5、及び電解質7の膜厚は焼結後に $1\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ となるように形成するが、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、インターロケクター9も上述した材料に上記添加物を加えることにより形成される。

100291

【0029】 上記のように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず、単電池セルCが形成された基板1の一方面上に、メタンやエタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気との混合ガスを高温の状態（例えば、400～1000℃）で供給する。これにより、燃料極5と空気極7との間の電解質3の表層付近で、イオン伝導が起こって発電が行われる。

[0030]

【0030】  
このように本実施形態に係る燃料電池では、基板1によって電解質3が支持されているため、電解質3を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。特に、上記のようなタイプの燃料電池では、電解質3の表層付近以外の部分が電池反応に寄与していないことから、印刷によって薄膜の電解質3を形成しても性能にはほとんど影響はない。したがって、薄膜化によってコストの低減という効果を得ることができる。

[0031]

【0031】 また、複数の単電池セルC間を上記のようにインターフォンクター9で直列に接続することで、多電池セルとすることができる、これによって高電圧の取り出しが可能となる。

100321

【0032】 さらに、本実施形態の燃料電池では、各単電池セルの電解質が所定間隔をおいて配置され、各単電池セルが隙間を介して分離して配置され、インターフコネクターによって接続されている。したがって、従来例のように単電池セル間に電解質が存在しないため、酸素イオンが単電池セル間で移動するのを防止することができ、単電池セル間に燃料電池が形成されるのを防止することができる。その結果、燃料電池の起電力が低下するのを防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

[0033]

【0033】 次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を、図3を参照しつつ説明する。まず、上述した電解質3、燃料極5、及び空気極7用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれに感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペーパニス、

スト、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷法に適合するように  $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  程度であることが好ましい。同様に、インクネクター用ペーストも、上述した粉末材料にワニス等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述したものと同じである。

[0034]

【0034】 次に、スクリーン印刷法によって基板1上の複数の位置に電解質ペーストを塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥を行うことにより、所定間隔Sにおいて配置された複数の矩形状の電解質3を形成する(図3(a))。続いて、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により各電解質3上に帯状に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、燃料極5により各電解質3上に形成する(図3(b))。これに続いて、各電解質3上の燃料極5と対向する位置それを形成する(図3(c))。最後に、複数の単電池セルCを直列に接続するように、単電池セルC間にインタークネクター用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、インタークネクター9を形成する。このとき、インタークネクター9は、電解質3間の隙間Sを横断し基板1上を通過するように形成する。以上の工程により、図1及び図2に示すような燃料電池が完成する。

[0035]

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記実施形態では、基板3の一方面にのみ電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成しているが、基板3の他方面にこれらを形成してもよい。このときの製造方法としては、例えば基板1の一方面に電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成する各工程において、基板1の他方面にも電解質、燃料極、及び空気極をそれぞれ同様に形成し、基板1の両面に同じ形態の電池を形成する。こうすることで、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

[0036]

また、上記実施形態では、隣接する電解質3の間に隙間を形成しているが、図4に示すように、電解質3間の隙間Sに絶縁膜10を配置することもできる。これにより、隣接する電解質3が絶縁膜10によって仕切られ、単電池セルC間の電気的な分離がより確実になる。したがって、単電池セルC間に燃料電池が形成されるのをより確実に防止することができ、高い発電出力を得ることができる。

[0037]

この場合、絶縁膜10は、セラミックス系材料で形成することが好ましく、例えばアルミニナ系、またはシリカ系セラミックス材料を使用することができる。また、この絶縁膜10を構成するセラミックス材料粉末の粒径は、上記電解質等と同様に、通常10nm~100μmであり、好ましくは100nm~10μmである。また、この絶縁膜10は、上記セラミックス材料の粉末を主成分として、ワニスや感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて使用される。そして、焼結後の膜厚は、電解質等と同様に、1μm~500μmとなるように形成するが、10μm~100μmとすることが好ましい。

[0038]

上述した製造方法においては、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、リソグラフィー法、ロールコート法、グラビアロールコート法、ディスペンサー コート法、転写法等、その他一般的な印刷法を用いることができる。また、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他の一般的なプレス工程を用いることができる。

[0039]

また、上述した燃料電池では、2個の単電池セルを用いた場合について示したが、これ以上の単電池セルを用いてもよいことは言うまでもなく、さらに単電池セルを直列に接続してもよいし、並列に接続してもよい。

## 【実施例 1】

## 【0040】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0041】

## (実施例 1)

実施例 1 として図 1 及び図 2 に示す固体酸化物形燃料電池を作成する。電解質材料として GDC [ (G a, S m) O<sub>3</sub>] 粉末 (0.1 ~ 10 μm、平均粒径 3 μm) を使用し、セルロース系ワニスを混合し、電解質ペーストを作製した。電解質ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した 5 × 10<sup>5</sup> mPa · s とした。また、燃料極材料として、酸化ニッケル (N i O) 粉末 (粒径 0.01 ~ 1 μm、平均粒径 0.1 μm) と、SDC [ (C e, S m) O<sub>3</sub>] 粉末 (粒径 1 ~ 10 μm、平均粒径 5 μm) とを重量比で 7 : 3 となるように混合した後、セルロース系ワニスを混合し、燃料極ペーストを作製した。燃料極ペースト混合した後、セルロース系ワニスを混合し、燃料極ペーストを作製した。燃料極ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した 5 × 10<sup>5</sup> mPa · s とした。また、空気極材料として、SSC [ (S m, S r) C o O<sub>3</sub>] 粉末 (0.1 ~ 10 μm、平均粒径 3 μm) を使用し、セルロース系ワニスを混合して空気極ペーストを作製した。空気極ペーストの粘度も同様にスクリーン印刷法に適した 5 × 10<sup>5</sup> mPa · s とした。

## 【0042】

また、単電池セル間を接続するインターロネクター用の材料としては、Au 粉末 (0.1 ~ 5 μm、平均粒径 2.5 μm) を使用し、これにセルロース系ワニスを混合してインターロネクター用ペーストを作製した。インターロネクター用ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した 5 × 10<sup>5</sup> mPa · s とした。また、基板として、10 × 20 mm の矩形状に形成され厚みが 1 mm のアルミナ系基板を使用した。

## 【0043】

次に、基板 1 上に上述した電解質ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、複数の矩形状の電解質を形成する。このとき、7 mm 角の大きさで塗布厚み 30 μm の 2 つの電解質が、0.2 mm の隙間をあけて並ぶように、電解質ペーストをパターニングする。その後、130 °C で 15 分間乾燥した後、1200 °C で 1 時間焼結して電解質 3 を形成した。次に、スクリーン印刷法によって、各電解質 3 上に燃料極 5 が各電解質 3 上に形成され、幅 500 μm、長さ 4 mm、塗布厚み 30 μm の燃料極 5 が各電解質 3 上に形成されるように、燃料極ペーストを塗布した。そして、130 °C で 15 分間乾燥した後、145 °C で 1 時間焼結した。続いて、上記各電解質 3 の同一面上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。このとき、幅 500 μm、長さ 4 mm、塗布厚み 30 μm の燃料極 5 との間隔 200 μm である空気極 7 が各電解質 3 上に形成されるように空気極ペーストを塗布した。そして、燃料極 5 と同様に、130 °C で 15 分間乾燥した後、1200 °C で 1 時間焼結した。

## 【0044】

続いて、インターロネクター用ペーストをスクリーン印刷法で塗布し (幅 2 μm、厚み 30 μm)、上記単電池セル C を図 1 及び図 2 に示すように直列に接続し、電池の両端の電極に集電部 8 を形成した。こうして、実施例 1 に係る固体酸化物形燃料電池を製造した。

## 【0045】

また、この実施例 1 と対比する比較例 1 を次のように製造した。この比較例 1 では、10 × 20 mm の大きさで厚みが 1 mm の電解質を準備し、これを基板として用いた。そして、この電解質上に、実施例 1 と同様の寸法及び間隔で燃料極及び空気極を 2 個ずつ形成し、インターロネクターで直列に接続した。

## 【0046】

こうして製造された実施例 1 及び比較例 1 に対して、次のような評価実験を行った。すなわち、メタンと酸素との混合ガスを 800 °C で導入し、CH<sub>4</sub> + 1/2 O<sub>2</sub> → 2 H<sub>2</sub> + CO の反応を起こさせることで、燃料極 5 である酸化ニッケルを還元処理し、電流 - 電圧特性の評価を行った。なお、還元処理を行うには、上記混合ガスの代わりに水素ガスを導入してもよい。

## 【0047】

その結果、比較例1で700mVの起電力が得られたのに対し、実施例1では1200mVの起電力を得ることができた。したがって、実施例1では比較例1に比べ高い電圧を得ることができるのを確認した。また、出力も、比較例1が5.0mWであるのに対し、実施例1では8.9mWを得ることができた。

## 【0048】

## (実施例2)

実施例2では、図4に示す燃料電池において、各単電池セル間に絶縁膜を配置している。図4(a)は実施例2に係る燃料電池の側面図、図4(b)は図4(a)の平面図である。

## 【0049】

電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペースト、及び基板は、実施例1と同様のもとを準備した。また、単電池セル間を接続するインターロネクター用の材料としては、L<sub>a0.8Sr0.2CrO<sub>3</sub></sub>粉末(0.1~10μm、平均粒径3μm)を使用し、これにセルロース系ワニスを混合してインターロネクター用ペーストを作製した。インターロネクター用ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した5×10<sup>5</sup>mPa·sとした。さらに、絶縁膜ペーストを作成した。これは、アルミナ粉末(粒径0.1~10μm)を形成する絶縁膜ペーストを作成した。これは、アルミナ粉末(粒径0.1~10μm)にセルロース系ワニスを混合することで作成した。

## 【0050】

次に、上記基板1上に、上記実施例1と同様に、電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成した。続いて、両電解質3の間に絶縁膜ペーストを塗布し、1800℃でこのペーストを焼結して絶縁膜10を形成した。最後に、実施例1と同様に、両単電池セルCをインターロネクター9で直列に接続し、電池の両端の電極に集電部8を形成した。こうして、実施例2に係る固体酸化物形燃料電池を製造した。

## 【0051】

そして、この実施例2に対し、実施例1と同様の電流-電圧特性の評価を行った。その結果、実施例2では1250mVの起電力と、9.1mWの出力を得ることができた。したがって、実施例2は上記した比較例1に比べ高い電圧及び出力を得ることができるのを確認した。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0052】

【図1】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態の一部断面図である。

【図2】図1に示す燃料電池の概略平面図である。

【図3】図1に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

【図4】実施例2に係る燃料電池の正面図(a)及び平面図(b)である。

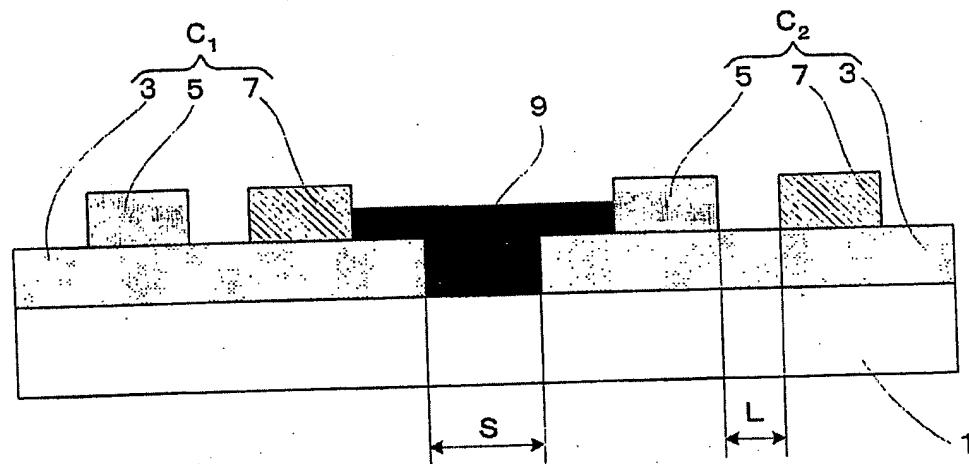
## 【符号の説明】

## 【0053】

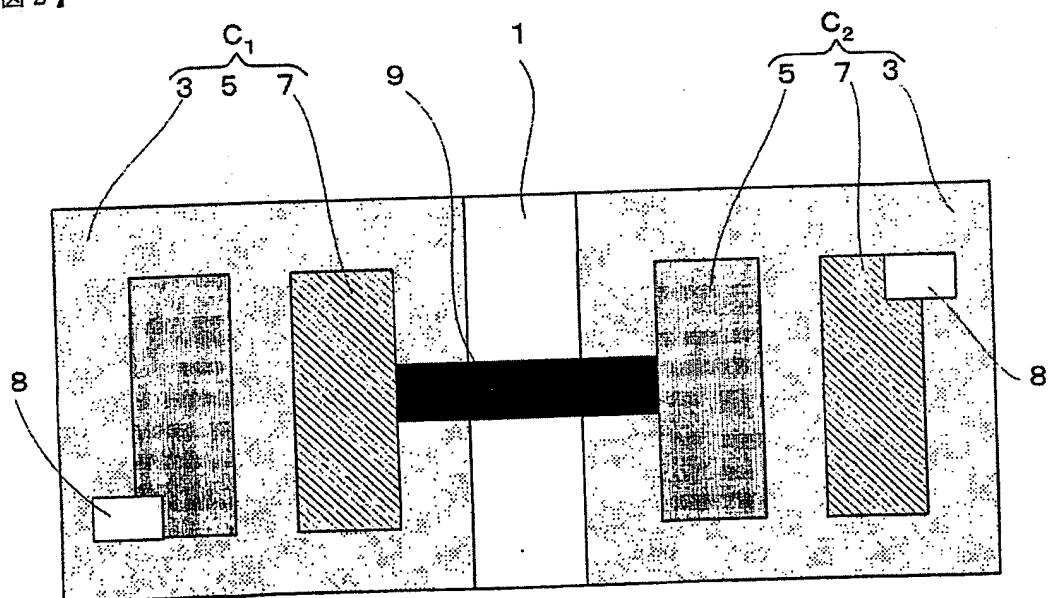
- 1 基板
- 3 燃料極
- 5 空気極
- 9 インターロネクター
- 10 絶縁膜
- C 単電池セル

【書類名】図面

【図1】

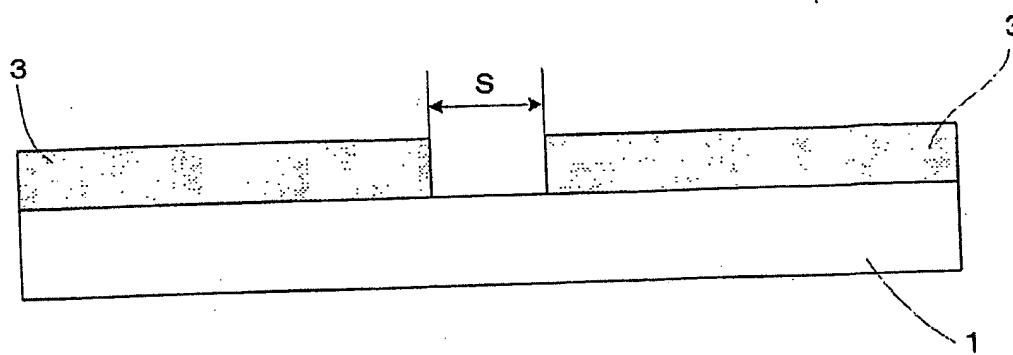


【図2】

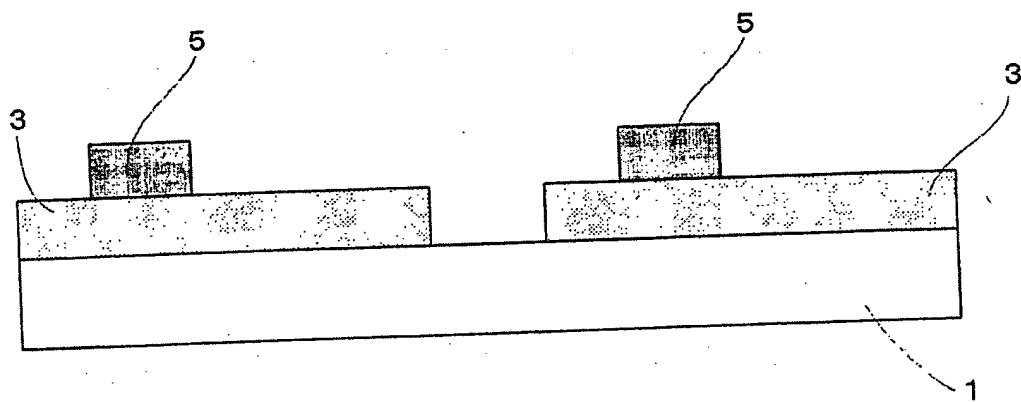


【図3】

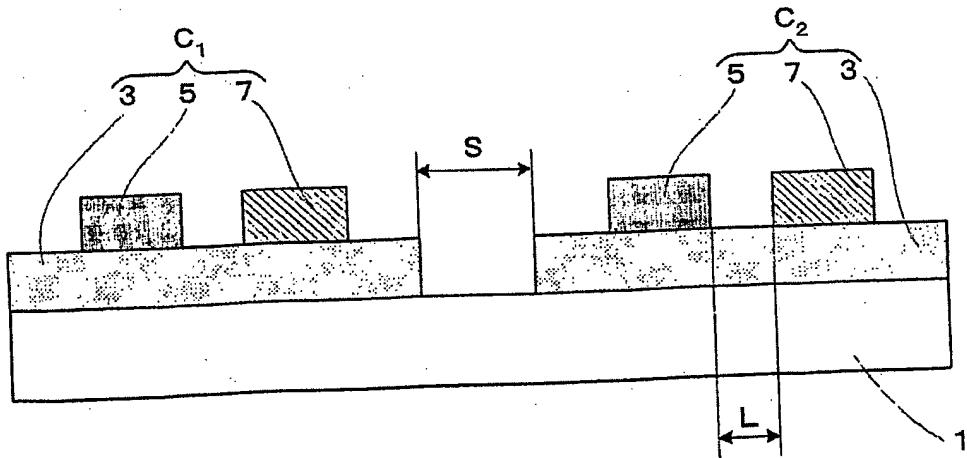
(a)



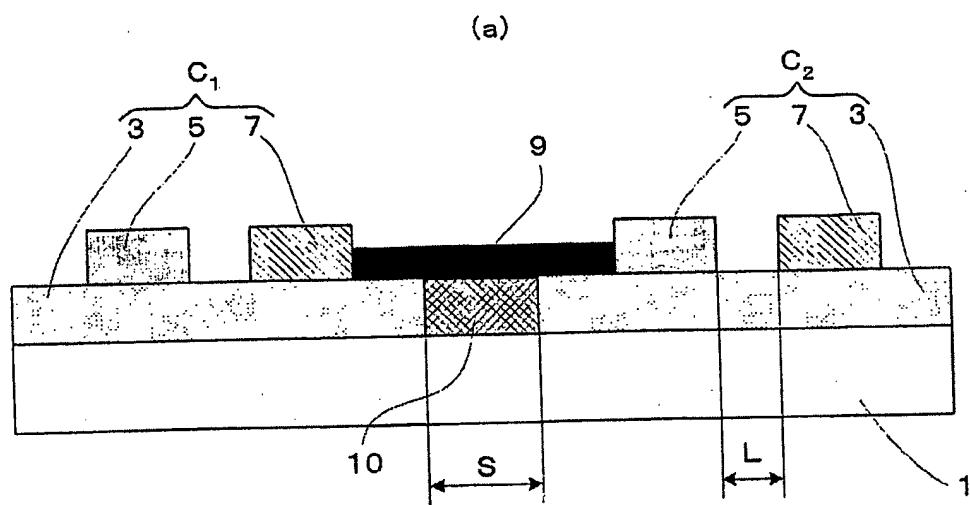
(b)



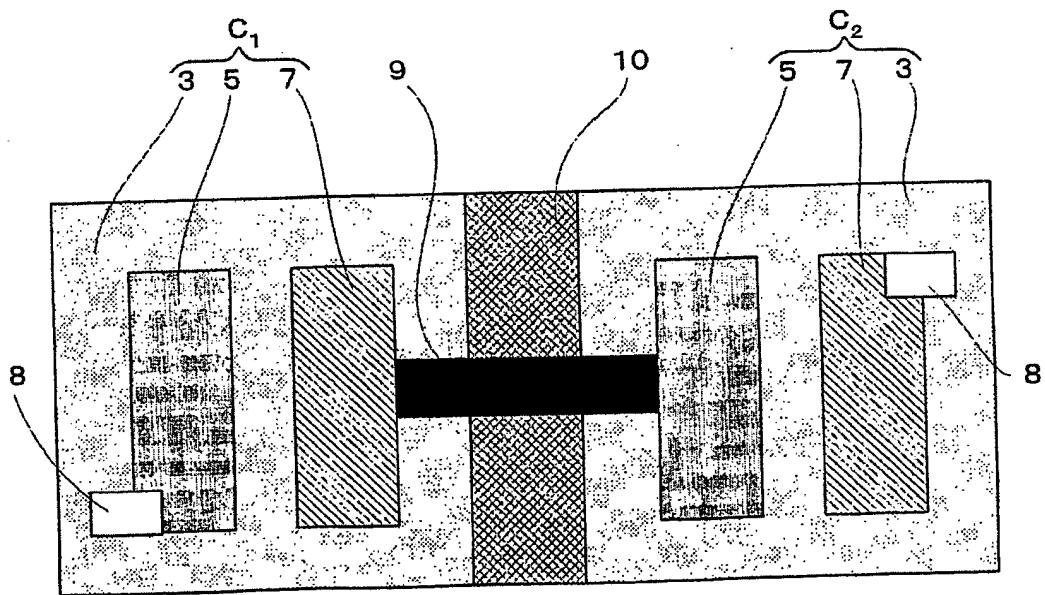
(c)



【図4】



(b)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 電解質3、燃料極5、及び空気極7を有する単電池セルCを2個備えた固体酸化物形燃料電池であり、単電池セルCを支持する基板と、2個の単電池セル間を接続するインターフコネクター9とを備え、各単電池セルCの電解質3は、所定間隔Sをおいて印刷によって基板1上に形成されており、燃料極5及び空気極7は3電解質の同一面上に所定間隔Lを置いて配置されている。

【選択図】 図1

特願 2003-278485

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月27日

新規登録

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社

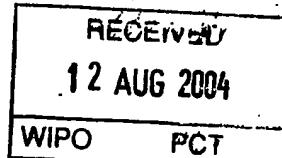
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.6.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2003年 7月 4日  
Date of Application:



出願番号 特願 2003-271191  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP 2003-271191]

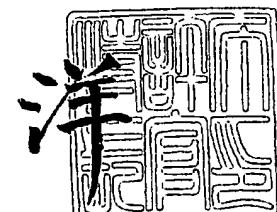
出願人 大日本印刷株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 2832003JP  
**【提出日】** 平成15年 7月 4日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** H01M 8/02  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
 【氏名】 芳片 邦聰  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
 【氏名】 三上 豪一  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
 【氏名】 坂元 宏年  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000002897  
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100065215  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 三枝 英二  
 【電話番号】 06-6203-0941  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100094101  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 館 泰光  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100114616  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 真下 晋一  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100124028  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 松本 公雄  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100124039  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 立花 顯治  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 001616  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

電解質と、

当該電解質の一方面に配置され、燃料極と空気極とを有する複数の電極体と、  
隣接する前記電極体間で、一方の電極体の燃料極と他方の電極体の空気極とを接続する  
インターロネクターとを備え、

前記インターロネクターを介して隣接する前記電極体間の酸素イオン伝導に対する内部  
抵抗が、前記電極体における燃料極と空気極との間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗よ  
りも大きいことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

**【請求項2】**

前記電解質において、前記インターロネクターを介して隣接する前記電極体の間には、こ  
れらを仕切る溝が形成されている請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項3】**

前記電解質は、前記インターロネクターを介して隣接する前記電極体の間で分断されてい  
る請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項4】**

前記分断された電解質は、絶縁性の接着剤を介して接合される請求項3に記載の固体酸化  
物形燃料電池。

**【請求項5】**

前記電解質は、当該電解質の他方面に配置される基板によって支持される請求項3または  
4に記載の固体酸化物形燃料電池。

**【請求項6】**

前記インターロネクターは、印刷により形成されている請求項1から5のいずれかに記載  
の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【登録の名称】 固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

[0001]

本発明は、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池(SOFC)に関する。

本光明樓、  
【背景技術】

尚未採用

従来より、固体酸化物形燃料電池のセルデザインとして、平板型（スタック型）、円筒型（チューブ型）などが提案されている。

[0 0 0 3]

平板型セルは、板状の電解質の表面及び裏面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したるものであり、こうして形成されたセルはセパレーターを介して複数個積層された状態で使用される。セパレーターは各セルに供給される燃料ガスと空気とを完全に分離する役割を果たしており、各セルとセパレーターとの間にはガスシールが施されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、この平板型セルでは、セルに対して圧力をかけてガスシールを施すため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

[0 0 0 4]

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特許文献2）。ところが、円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

[0005]

さらに、次の問題もある。平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質の薄膜化が要求され、電解質材料のオーミックな抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

6

[0006]

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料および空気の混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）  
。この燃料電池によれば、燃料ガスと空気とを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

[0007]

また、この非隔膜式固体酸化物形燃料電池では、酸素イオンの伝導が固体電解質の表層付近で起こり、燃料極と空気極とを固体電解質の同一面上に近接して形成するため、平板型や円筒型のように電解質の厚みが電池の性能に直接影響することはない。したがって、電池の性能を維持したまま電解質の厚みを増すことができ、これによって脆弱性を改善することが可能となる。

【特許文献1】特開平5-3045号公報（第1頁、第6図）

【特許文献2】特開平5-94830号公報（第1頁、第1図）

【特許文献2】特開平3-9400号公報（第2-3頁、第1図）  
【特許文献3】特開平8-264195号公報（第2-3頁、第1図）

【特許文献】

## 【発明の開示】 【新規性と独創性】とともに主な課題】

## 発明が解決する 「うつ病」

[0008]

しかしながら、特許文献3の燃料電池では、次のような問題があつた。すなはちこれは、一对の燃料極と空気極とを電極体と規定し、複数の電極体を電解質上に配置している。そして、隣接する電極体間の燃料極と空気極とをインターフェクターで接続している。ところが、この構造では、隣接する電極体間に電解質が存在しているため、発電時にはこ

の電解質が酸素イオンの移動する経路となり得る。そのため、電極体間の電解質と、この電解質を挟む燃料極及び空気極が燃料電池を構成して発電することになる。この場合、酸素イオンは、空気極から、隣接する電極体の燃料極へと移動するため、この部分において電極体と電解質とからなる本来の単電池セルとは逆向きの電界が発生する。これにより、本来の単電池セルの起電力と、電極体間に形成される電池の起電力とが打ち消し合うため、燃料電池全体の起電力が下がり、電池性能が低下するという問題があった。

#### 【0009】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明は、電解質と、当該電解質の一方面に配置され、燃料極と空気極とを有する複数の電極体と、隣接する前記電極体間で、一方の電極体の燃料極と他方の電極体の空気極とを接続するインターロネクターとを備え、前記インターロネクターを介して隣接する前記電極体間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗が、前記電極体における燃料極と空気極との間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗よりも大きいことを特徴としている。

#### 【0011】

この構成によれば、インターロネクターを介して隣接する電極体間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗が、各電極体における燃料極と空気極との間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗よりも大きいため、隣接する電極体間で発生する電界を小さくすることができます。その結果、各電極体と電解質とからなる本来の酸素イオン伝導による燃料電池機能で発生する電界が、インターロネクターを介して隣接する電極体間で発生してしまう逆作用となる酸素イオン伝導により発生する電界によって打ち消されて低下するのを防止することができ、電池性能の低下を防止することができる。

#### 【0012】

上記のように、電極体間の酸素イオン伝導に対する内部抵抗を大きくするには、例えば次のようにすることができる。すなわち、電解質において、インターロネクターを介して隣接する電極体の間に、これらを仕切る溝を形成すればよい。これにより、電極体間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗が大きくなり、電池性能の低下を防止することができる。

#### 【0013】

また、次のようにすることもできる。すなわち、電解質を、インターロネクターを介して隣接する電極体の間で分断することができる。このようにすると、電極体間の酸素イオン伝導の経路が遮断されるため、電池性能の低下をより確実に防止することができる。

#### 【0014】

このとき、分断された電解質を、絶縁性を有する接着剤を介して接合することが好ましい。これにより、電解質間のイオンの伝導をより確実に防止することができる。さらに、電解質の他方面に基板を配置し、これによって分断された電解質を支持するようにすることもできる。こうすることで、分断された電解質が固定され、電池が脆弱化するのを防止することができる。

#### 【0015】

また、インターロネクターは、印刷を用いると、その形成が容易になる。

#### 【0016】

また、本発明の上記目的は、電解質と、当該電解質の一方面に配置され、燃料極と空気極とを有する複数の電極体と、隣接する前記電極体間で、一方の電極体の燃料極と他方の電極体の空気極とを接続するインターロネクターとを備え、前記電解質において、前記インターロネクターを介して隣接する前記電極体の間に、これらを仕切る溝が形成されている固体酸化物形燃料電池によっても達成される。

#### 【0017】

このとき、前記電解質が、前記溝を介して複数個に分断されていることが好ましい。そ

して、この溝に絶縁性を有する接着剤を設け、当該接着剤を介して隣接する前記電解質を接合することがさらに好ましい。

[0018]

【0018】  
また、前記電解質を、当該電解質の他方面に配置される基板によって支持することもできる。

#### 【発明の効果】

[0019]

本発明に係る固形酸化物型燃料電池によれば、高い発電出力を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

光明女神像

0020  
(第1審判形態)

(第1実施形態)  
以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第1実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の一部断面図であり、図2はこの燃料電池の概略平面図である。

平面圖 (2)

【0021】  
図1及び図2に示すように、この燃料電池は、2個の単電池セルC（ここでは、2個を表示C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>）を備えており、各単電池セルCはインターロコネクター1によって直列に接続されている。

[0022]

【0022】 各単電池セルCは、矩形の板状に形成された電解質3と、この電解質3の一面上に配置される一対の燃料極5及び空気極7と備えている。各単電池セルCの電解質3は、隣接する単電池セルCの電解質3と所定間隔をおいて配置されており、両電解質3間の隙間に結着剤9が充填されている。両電解質3間の間隔Sは例えば $10\sim5000\mu m$ とすることが好ましく、 $10\sim500\mu m$ とすることがさらに好ましい。また、各電解質3上に燃料極5及び空気極7は帯状に形成され、所定間隔をおいて配置されている。このとき、燃料極5と空気極7との間の間隔Lは、例えば $10\sim5000\mu m$ とすることが好ましく、 $10\sim500\mu m$ とすることがさらに好ましい。また、この燃料電池において両端に配置された電極、つまり一方の単電池セルC<sub>1</sub>の燃料極5、及び他方の単電池セルC<sub>2</sub>の空気極7には電流を取り出すための集電部8がそれぞれ形成されている。なお、各電解質3上の燃料極5及び空気極7が、本発明の電極体に相当する。

10023

【0023】 インターコネクター1は、上述のように隣接する単電池セルC間を接続しており、具体的には一方の単電池セルC<sub>1</sub>の空気極7と他方の単電池セルC<sub>2</sub>の燃料極5とを接続している。

[0024]

電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば(Ce, Sm)O<sub>3</sub>, (Ce, Gd)O<sub>3</sub>, (La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3</sub>, スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ), イットリア安定化ジルコニア(YSZ)などの酸素イオン伝導性セラミックス系材料を用いることができる。電解質は、基板として用いられるため、ある程度の強度が必要であることから、その厚みは、例えば200~1000μmであることが好ましい。

[0025]

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の粒径は、通常 $10\text{ nm}$ ~ $100\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $100\text{ nm}$ ~ $10\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0026]

燃料極 5 を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ニッケルと酸素イオン伝導性材料との混合物を用いることができる。このとき用いられる酸素イオン伝導性材料としては、例えば  $(Ce, Sm)O_3$ ,  $(Ce, Gd)O_3$ などのセリア系、 $(La, Sr)(Ga, Mg)O_3$ などのランタンガレード系、スカンジウム安定化ジルコニア ( $Sc-SiO_2$ ) などである。

Z) やイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などのジルコニア系などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を挙げることができ、このようなセラミックス材料と、ニッケルとの混合物で燃料極5を形成することが好ましい。このうち、ニッケルーセリア系酸化物の粉末材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1種を単独で、或いは2種以上を混合して使用することができる。

[0027]

空気極7を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を使用することができる。具体的には $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ などを挙げることができる。これらセラミックス粉末は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を混合して使用することもできる。

[0028]

【0026】 結着剤9は、絶縁性を有したものであることが好ましく、ガラス系や、アルミナ系のものを使用することができる。

[0029]

また、インターコネクター-1は、Pt, Au, Ag, Ni, SUS、又はLa(Cr, Mg)O<sub>3</sub>, (La, Ca)CrO<sub>3</sub>, (La, Sr)CrO<sub>3</sub>などのランタン・クロマイト系材料によって形成することができ、これらのうちの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0030]

上記燃料極5、及び空気極7は、上述した材料を主成分として、さらにリニス、感光性高分子、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。そして、これら空気極3及び燃料極5の膜厚は焼結後に $1\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ となるように形成するが、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、接着剤9及びインターフェクター1も、上述した材料に上記添加物を加えることにより形成される。

[0 0 3 1]

上記のように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず、各単電池セルの一方面上に、メタンやエタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気との混合ガスを高温の状態（例えば、400～1000℃）で供給する。これにより、燃料極5と空気極7との間の電解質3の表層付近で、酸素イオン伝導が起こって発電が行われる。

100321

以上のように本実施形態に係る燃料電池では、各単電池セルCの電解質3が所定間隔を  
おいて配置されているため、次のような効果がある。すなわち、上記燃料電池では、各単  
電池セルCの電解質3が隙間を介して分離して配置され、しかもその隙間Sには結着剤が  
設けられている。したがって、従来例と異なり、単電池セルC間に電解質が存在しないた  
め、酸素イオンが単電池セルC間で移動するのを防止することができ、単電池セルC間に  
く電界が形成されるのを防止することができる。その結果、燃料電池トータルの電圧が大き  
く低下するのを防止することができ、高い発電出力を得ることができます。

[0033]

[0034]

次に、2つの電解質基板3を所定間隔Sをおいて配置し、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により各電解質基板3上に帯状に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、燃料極5を形成する(図3(a))。続いて、各電解質基板3上の燃料極5と対向する、空気極7を形成する(図3(b))。次に、電解質基板の間の隙間にディスペンサーによって接着剤用のガラスペースト9を充填し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、両電解質基板3を接着する(図3(c))。最後に、両単電池セルCを直列に接続するように、単電池セルC間にインターロネクター用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、インターロネクター1を形成するとともに、両端の電極に集電部8を形成する。以上のように、図1及び図2に示すような燃料電池が完成する。

[0035]

なお、上記の説明では、両電解質3の間に接着剤9を充填しているが、接着剤9は必ずしも必要ではない。すなわち、このようにしても、両電解質3の間には隙間が形成され、電界が生じることがないため、本発明の目的を達成することができる。

[0036]

また、電解質3の他方面に基板を配置し、この基板によって各電解質3を支持するようにしてすることもできる。こうすることで、電解質3を薄くしたり、上記のように電解質を分断して部分的に無くした状態としても、燃料電池が脆弱化するのを防止することができる。このとき用いられる基板は、例えば、アルミナ系、シリカ系、チタン系等のセラミック系材料、或いはSUSで構成することができる。

[0037]

## (第2実施形態)

次に、本発明の第2実施形態について説明する。図4は、第2実施形態に係る固体酸化物形燃料電池の平面図、図5は図4の断面図である。

100381

図4及び図5に示すように、この実施形態に係る燃料電池では、一枚の電解質基板3上に、一対の燃料極5と空気極7とからなる電極体E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>が2個形成されている。各電極に、これらを仕切る溝Vが形成されており、溝Vを挟んで隣接する電極体E及体Eの間には、これらを仕切る溝Vが形成されており、溝Vを挟んで隣接する電極体E及び電解質3が、単電池セルを構成する。また、この溝Vをまたぐように、一方の電極体E<sub>1</sub>の空気極7と、これに隣接する他方の電極体E<sub>2</sub>の燃料極5とがインターフェクター1によって接続されている。溝Vの深さDは、例えば次のように設定することができる。すなわち、電解質3の厚さが例えば1mmである場合、溝Vの深さDを600～900μmとすることで、後述するように、電極体E間での酸素イオンに対する内部抵抗を大きくすることと、溝Vの深さDは、上記したものに限定されるものではなく、電解質3の厚さによって適宜決定することができるが、溝Vが形成された部分の電解質の残りの厚さRが例えば100～200μm程度となることが好ましい。

[0039]

この実施形態における電解質3、燃料極5、空気極7、及びインターフォネクター1を除く成する材料は、上記第1実施形態で示したものと同じであるため、詳しい説明を省略する。また、発電方法も第1実施形態と同様である。

[0040]

以上のように、本実施形態によれば、両電極体E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>の間の電解質3に導Vを形成しているため、各電極体E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>における燃料極5と空気極7との間の電解質を移動する酸素イオン伝導量は、両電極体E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>間の電解質3を移動する酸素イオン伝導量よりも大きくなる。したがって、両電極体E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>間における酸素イオン伝導に対する内部抵抗が大きくなるため、発電が極力抑えられ、その結果、電圧の低下を防止することができる。

[0 0 4 1]

次に、上記燃料電池の製造方法について図6を参照しつつ説明する。ここで、使用する燃料極用ペースト、空気極用ペースト、及びインターフェクター用ペーストは、第1実施

100421

[0043]

また、上記各実施形態では、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、リソグラフィー法、ロールコート法、グラビアロールコート法、ディスペンサークート法、その他一般的な印刷法を用いることができる。また、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他的一般的なプレス工程を用いることができる。

[0044]

さらに、上記各実施形態では、各単電池セルCを2個ずつ形成しているが、これに限定されるものではなく、3個以上形成することができるは勿論である。

### 【実施例 1】

[0045]

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

以下に実施

【0046】 実施例として図1及び図2に示す固体酸化物形燃料電池を作成する。電解質基板として、 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ で厚みが $10\text{ mm}$ の市販の電解質基板を2枚準備した。この電解質基板は、セリア系の電解質であり、その材質はGDC [ $(\text{Ce}, \text{Cd})\text{O}_3$ ] でガドリニウムがドープされている。燃料極材料として、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) 粉末 (粒径 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ がドープされている) と、SDC [ $(\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_3$ ] 粉末 (粒径 $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 、平均粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ) と、SSC [ $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ ] 粉末 ( $10^5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ とした。また、空気極材料として、セルロース系ワニスを混合して空気極末 ( $0.1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 、平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ ) を使用し、セルロース系ワニスを混合して空気極ペーストを作製した。空気極ペーストの粘度も同様に、スクリーン印刷法に適した $5\times10^5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ とした。

[0047]

また、単電池セル間を接続するインターロコネクター用の材料としては、Au粉末(0.1~5 μm、平均粒径2.5 μm)を使用し、これにセルロース系ワニスを混合してインターロコネクター用ペーストを作製した。インターロコネクター用ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5$  mPa·sとした。また、結着剤用の材料として、高融点ガラスにセルロース系ワニスを混合したペーストを作成した。ペーストの粘度は、上記と同様に $5 \times 10^5$  mPa·sとした。

[0048]

次に、電解質基板3を1mmの間隔をおいて配置した。そして、スクリーン印刷法によって、各電解質基板3上に燃料極ペーストを塗布した。このとき、幅500μm、長さ7mm、塗布厚み20μmの燃料極5が各電解質3上に形成されるように、燃料極ペーストを塗布した。そして、130℃で15分間乾燥した後、1450℃で1時間焼結した。続いて、上記各電解質基板3の同一面上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。このとき、幅500μm、長さ7mm、塗布厚み20μm、燃料極5との間隔200μmである空気極7が各電解質3上に形成されるように空気極ペーストを塗布した。そして、燃料極5と同様に、130℃で15分間乾燥した後、1200℃で1時間焼結した。

#### 【0049】

続いて、両電解質基板3間に隙間に接着剤9をディスペンサーによって充填し、130℃で5分間乾燥し、1000℃で1時間焼結して接着させた。最後に、インターコネクター1で接続した。こうして、実施例に係る固体酸化物形燃料電池を製造した電池セルCを直列に接続した。

。

#### 【0050】

また、この実施例と対比する比較例を次のように製造した。この比較例では、図7及び図8に示すように、一枚の電解質基板3上に、3mmの間隔をおいて燃料極5と空気極7とからなる2個の電極体E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>を形成し、これらをインターコネクター1で接続した。なお、電解質基板3の材料、及び燃料極5、空気極7、インターコネクター1の材料、寸法は、上記実施例と同じである。

#### 【0051】

こうして製造された実施例及び比較例に対して、次のような評価実験を行った。すなわち、メタンと酸素との混合ガスを800℃で導入し、CH<sub>4</sub>+1/2O<sub>2</sub>→2H<sub>2</sub>+COの反応を起こさせることで、燃料極5である酸化ニッケルを還元処理し、電流-電圧特性の評価を行った。なお、還元処理を行うには、上記混合ガスの代わりに水素ガスを導入してもよい。

#### 【0052】

その結果、比較例で940mVの起電力が得られたのに対し、実施例では1312mVの起電力を得ることができた。したがって、実施例では比較例に比べ高い電圧を得ることができるのを確認した。また、出力も、比較例が3.72mWであるのに対し、実施例では9.31mWを得ることができた。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0053】

【図1】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第1実施形態の断面図である。

【図2】図1に示す燃料電池の概略平面図である。

【図3】図1に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

【図4】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の第2実施形態の断面図である。

【図5】図4に示す燃料電池の概略平面図である。

【図6】図4に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

【図7】比較例に係る燃料電池の断面図である。

【図8】図7の概略平面図である。

#### 【符号の説明】

##### 【0054】

1 インターコネクター

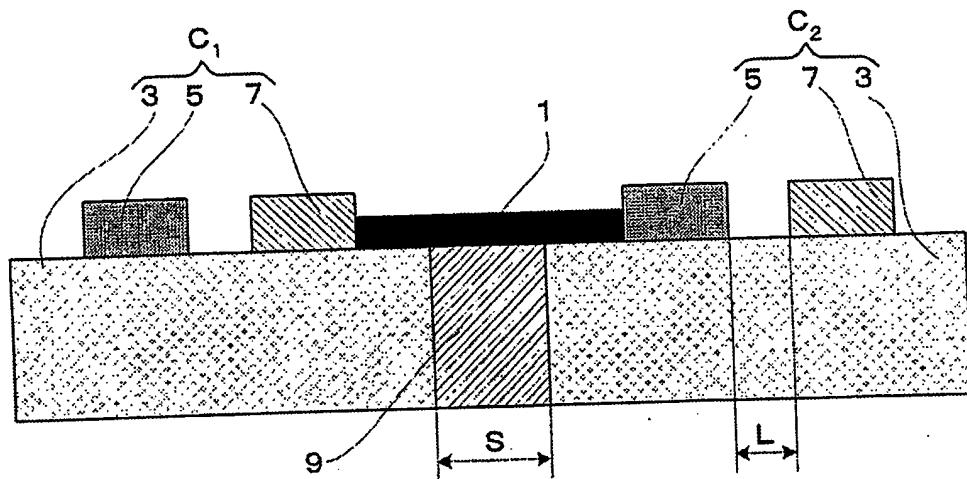
3 電解質

5 燃料極

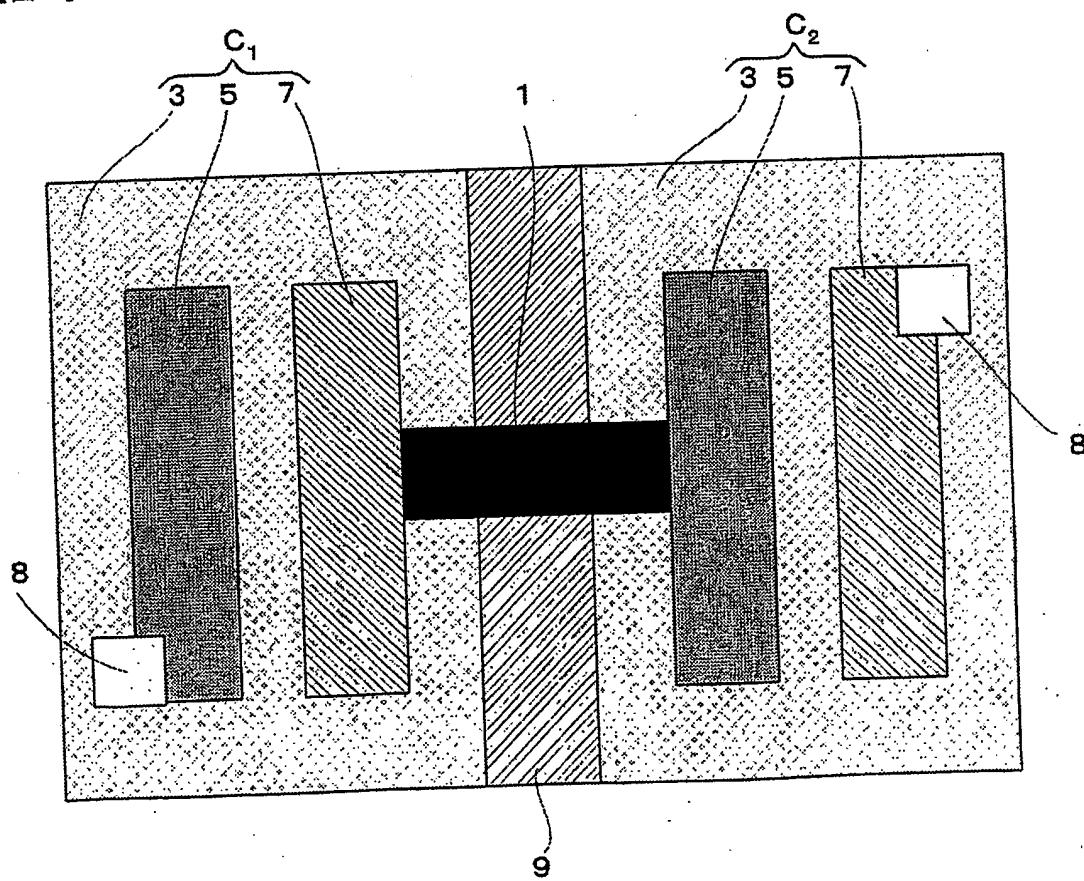
7 空気極

9 着剤

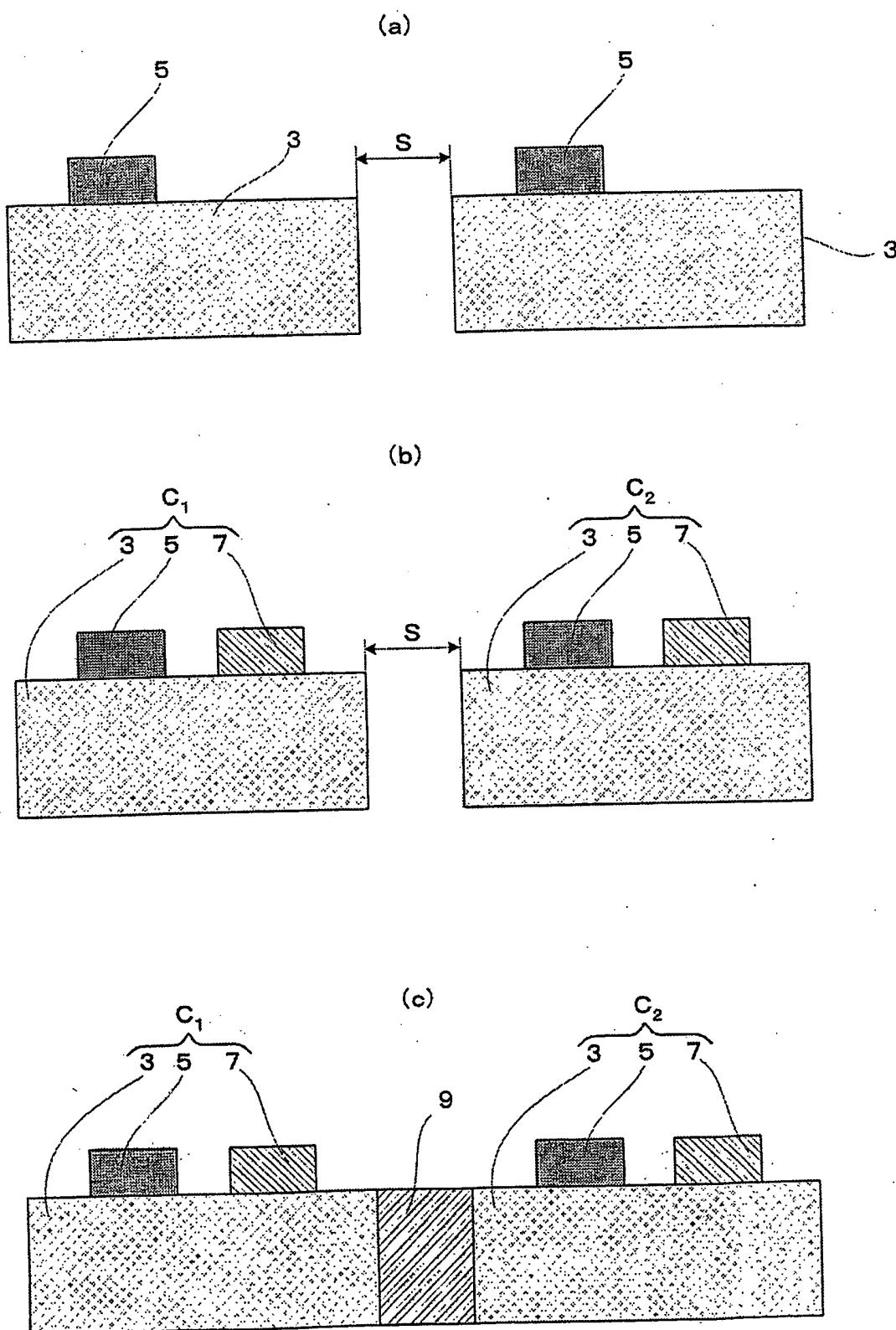
【書類名】 図面  
【図1】



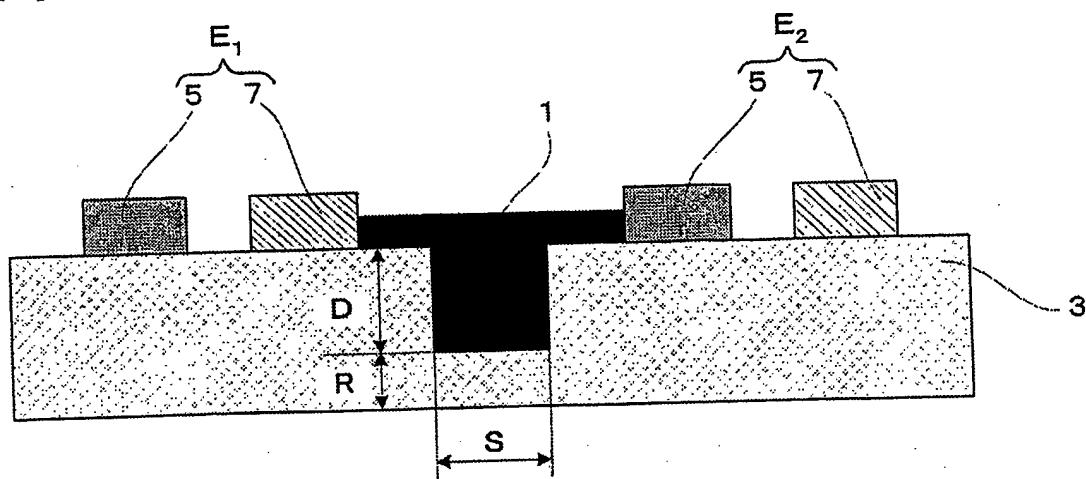
【図2】



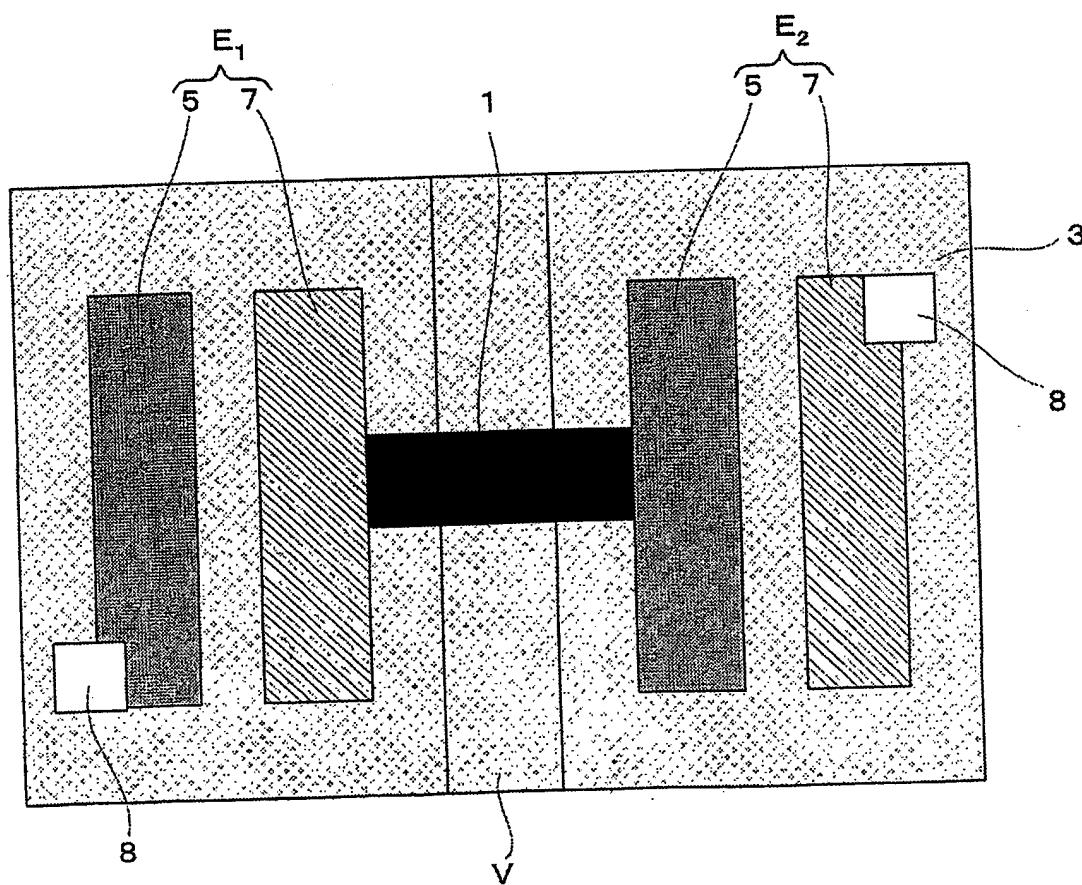
【図3】



【図4】

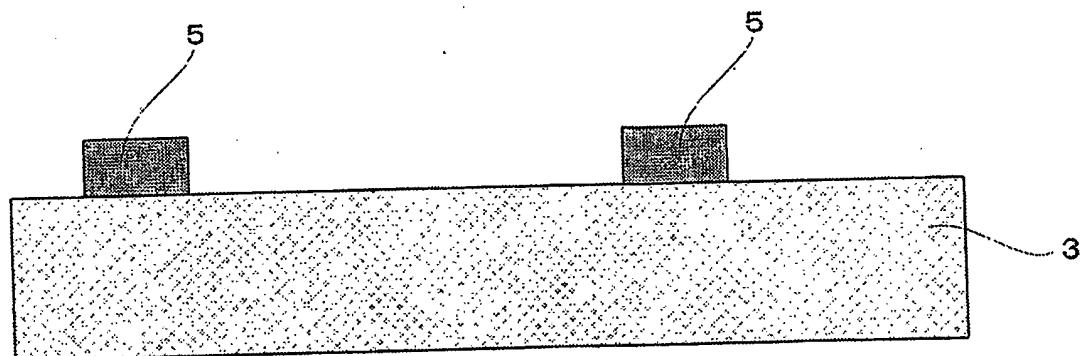


【図5】

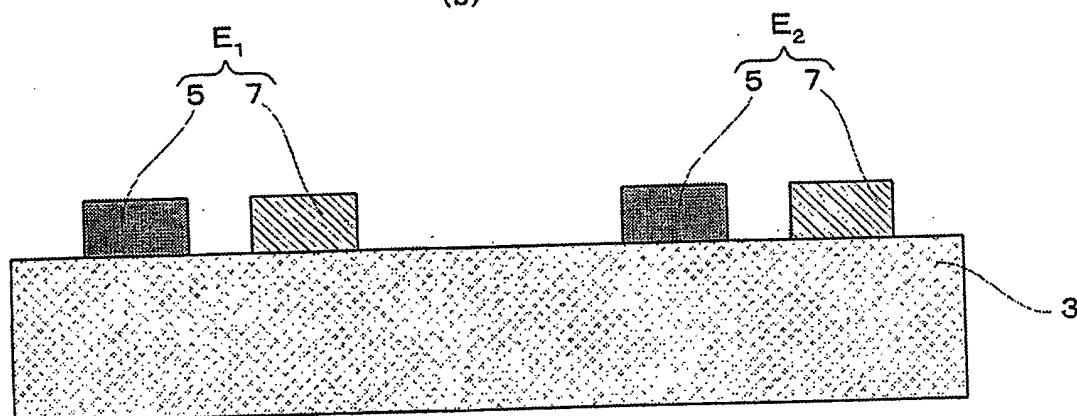


【図6】

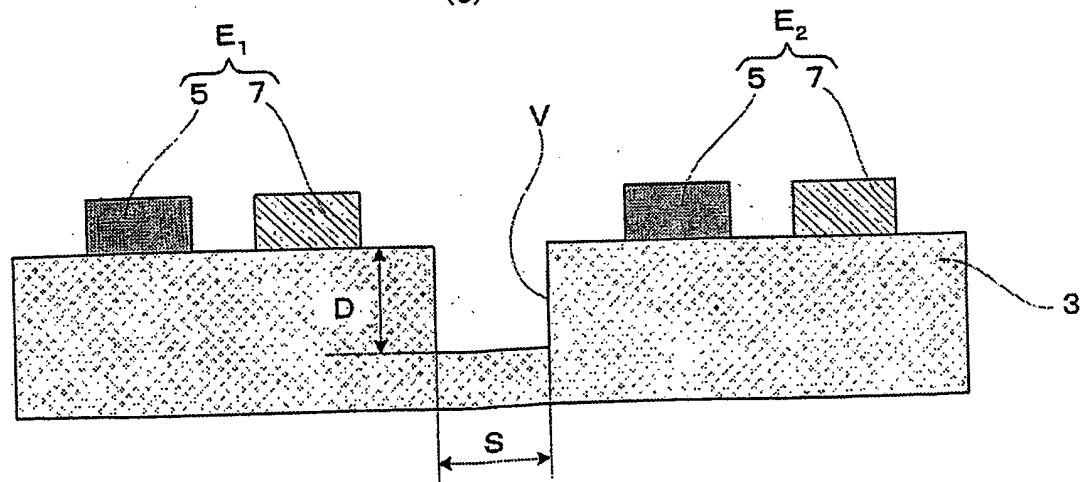
(a)



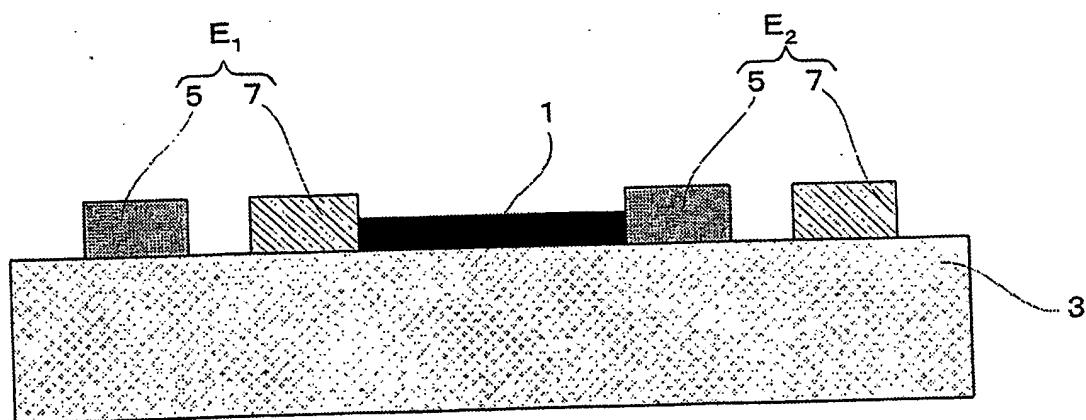
(b)



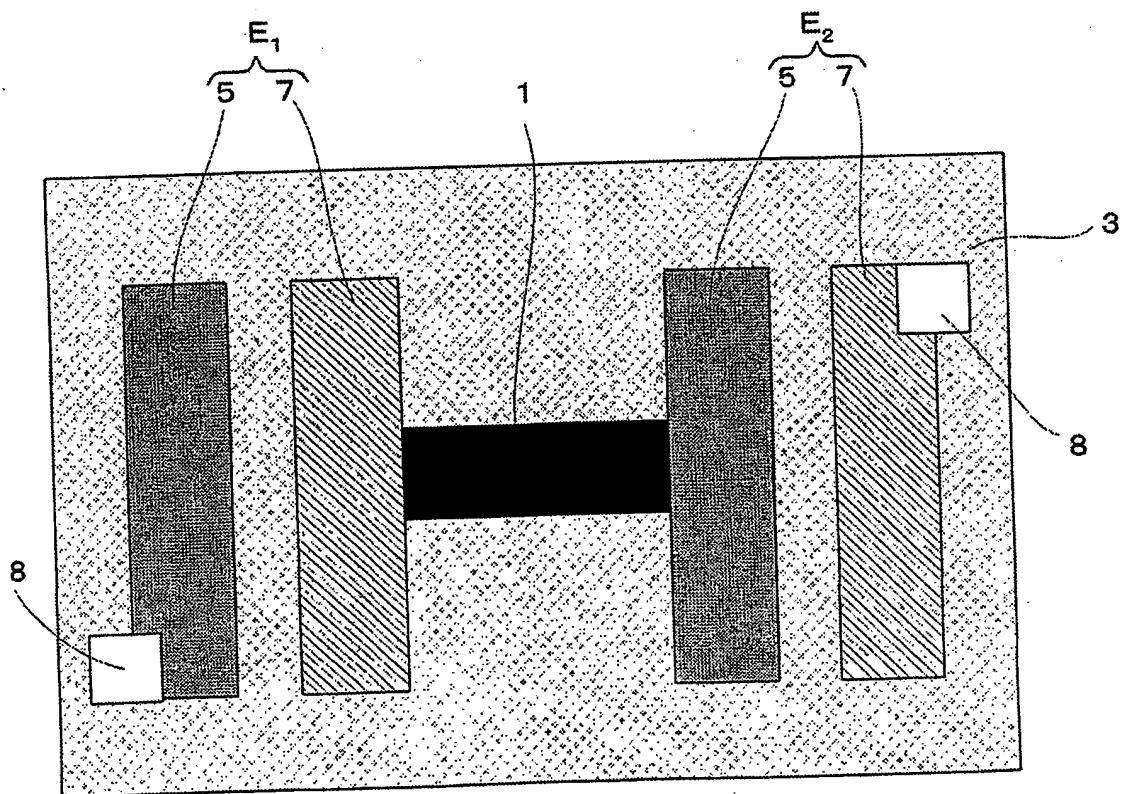
(c)



【図7】



【図8】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 高い発電出力を得ることができる固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 電解質3と、この電解質3の一方に配置され、燃料極5と空気極7とを有する複数の電極体と、隣接する電極体間で、一方の電極体の燃料極5と他方の電極体の空気極7とを接続するインターロネクター1とを備え、上記電解質3は、インターロネクター1を介して隣接する電極体の間で分断されている。

【選択図】 図1

特願 2003-271191

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名

大日本印刷株式会社

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.6.2004

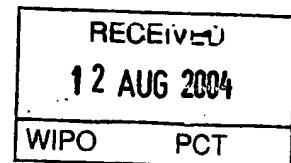
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2003年 6月26日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-182618  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-182618]

出願人 大日本印刷株式会社  
Applicant(s):

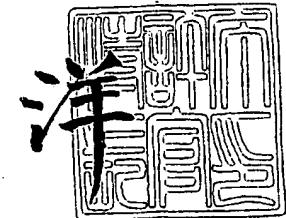


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2822003JP  
【提出日】 平成15年 6月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 8/02  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
【氏名】 芳片 邦聰  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内  
【氏名】 三上 豪一  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002897  
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100065215  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三枝 英二  
【電話番号】 06-6203-0941  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100076510  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 掛樋 悠路  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100086427  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小原 健志

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 瞳子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特願2003-182618

ページ： 3/E

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0214421

【プルーフの要否】 要

出証特2004-3066983

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、  
当該基板の一方に配置される電解質と、  
当該電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極及び空気極と  
を備えている固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】 前記基板の他方に配置される電解質と、  
当該電解質の同一平面上に配置される燃料極及び空気極と  
をさらに備えている請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】 前記電解質の同一面上に配置される一対の燃料極及び空気極  
を単電池セルとし、当該単電池セルが前記電解質上に複数配置されている請求項  
1 または 2 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】 前記複数の単電池セルの少なくとも一部は、インターロネク  
ターを介して直列に接続されている請求項 3 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 5】 前記複数の単電池セルの少なくとも一部は、インターロネク  
ターを介して並列に接続されている請求項 3 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 6】 前記基板が、セラミックス系材料からなる請求項 1 から 5 の  
いずれかに記載の固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池（S O F C）に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、固体酸化物形燃料電池のセルデザインとして、平板型（スタック型  
）、円筒型（チューブ型）などが提案されている。

【0003】

平板型セルは、板状の電解質の表面及び裏面に燃料極及び空気極をそれぞれ配

置したものであり、こうして形成されたセルはインターフェクター（セパレーター）を介して複数個積層された状態で使用される。インターフェクター（セパレーター）は単セルを直列或いは並列に接続するとともに、各セルに供給される燃料ガスと空気とを完全に分離する役割を果たしている。また、各セルとセパレーターとの間にはガスシールが施されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、この平板型セルでは、セルに対して圧力をかけてガスシールを施すため、セルが振動や熱サイクルなどに対して脆弱であるなどの欠点があり、実用化に大きな課題を有している。

#### 【0004】

一方、円筒型セルは、円筒形の電解質の外周面及び内周面に燃料極及び空気極をそれぞれ配置したものであり、円筒縦縞型、円筒横縞型などが提案されている（例えば、特許文献2）。円筒型セルは、ガスシール性に優れるという利点を有する一方、平板型セルに比べて構造が複雑であるため、製造プロセスが複雑になり、製造コストが高くなるという欠点がある。

#### 【0005】

また、平板型セル及び円筒型セルのいずれも、性能を向上させるためには電解質の薄膜化が要求され、電解質材料のオーミックな抵抗の低減が必要となるが、電解質が薄すぎると脆弱化してしまい、耐振性や耐久性が低下するという問題があった。

#### 【0006】

このため、上述した平板型、円筒型に代わる燃料電池として、燃料極及び空気極を、固体電解質からなる基板の同一面上に配置し、燃料および空気の混合ガスを供給することにより発電が可能な非隔膜式固体酸化物形燃料電池が提案されている（例えば、特許文献3）。この燃料電池によれば、燃料ガスと空気とを分離する必要がないため、セパレーター及びガスシールが不要となり、構造及び製造工程の大幅な簡略化を図ることができる。

#### 【0007】

また、この非隔膜式固体酸化物形燃料電池では、燃料極と空気極とが固体電解質の同一面上に近接して形成され、酸素イオンの伝導が固体電解質の表層付近で

起こるため、平板型や円筒型のように電解質の厚みが電池の性能に直接影響することはない。したがって、電池の性能を維持したまま電解質の厚みを増すことができ、これによって脆弱性を改善することが可能となる。

### 【0008】

#### 【特許文献1】

特開平5-3045号公報（第1頁、第6図）

### 【0009】

#### 【特許文献2】

特開平5-94830号公報（第1頁、第1図）

### 【0010】

#### 【特許文献3】

特開平8-264195号公報（第2-3頁、第1図）

### 【0011】

#### 【発明が解決しようとする課題】

上記のように、従来の固体酸化物形燃料電池では、電解質の厚みを増すことであれ、脆弱性を改善している。ところが、電池反応に寄与するのは主として電解質の表層付近であることから、このように電解質の厚みを増したとしても電池としての性能が向上するわけではなく、電解質の厚みを増すことでかえって製造コストが高くなるという問題がある。

### 【0012】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができることを目的とする。

### 【0013】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、上記目的を達成するためになされたものであり、基板と、当該基板の一方に配置される電解質と、当該電解質の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極及び空気極とを備えている。

### 【0014】

このような構成の燃料電池では、電池反応に寄与する部分が電解質の表層付近のみであり、その他の部分は電池反応に寄与していない。そのため、電解質を薄膜化することができ、これによって製造コストを低減することができる。このとき、電解質は基板上に支持されているため、電解質を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。

#### 【0015】

上記燃料電池では、基板の一方面に電解質、燃料極及び空気極が設けられているが、基板の他方面にも同様の構成、つまり電解質と、この電解質の同一平面上に燃料極及び空気極とを配置するようにすることもできる。こうすることで、同一基板上に多数の燃料極及び空気極を形成できるため、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

#### 【0016】

上記燃料電池において、前記電解質の同一面上に配置される一対の燃料極及び空気極を単電池セルとし、当該単電池セルを複数配置することもできる。これにより、多電池セルを構成することができ、高い発電出力を得ることができる。

#### 【0017】

このとき、複数の単電池セルの少なくとも一部をインターフェクターを介して直列に接続することができる。また、その一部を並列に接続することもできる。或いは、複数の単電池セルを直列及び並列が混在した状態で接続することもできる。

#### 【0018】

また、基板は、耐熱性の観点から、セラミックス系材料で構成することが好ましい。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は本実施形態に係る燃料電池の一部断面図であり、図2はこの燃料電池の概略平面図である。

#### 【0020】

図1及び図2に示すように、この燃料電池は、シート状の基板1と、その一方面上に積層された電解質3とを備えており、電解質3上の同一面には一对の燃料極5と空気極7とからなる単電池セルCが複数個配置されている。各単電池セルCにおける燃料極5及び空気極7は帯状に形成され、所定間隔をおいて配置されている。このとき、燃料極5と空気極7との間の間隔は、例えば $1\sim1000\mu m$ とすることが好ましく、 $1\sim200\mu m$ とすることがさらに好ましい。

#### 【0021】

電解質3上には、上述のように複数の単電池セルCが形成されており、これらはインターロネクター9を介して直列に接続されている。すなわち、各単電池セルCにおける空気極7と、これに隣接する単電池セルCの燃料極5とがインターロネクター9によって接続されている。

#### 【0022】

基板1は、電解質3との密着性に優れ、且つ、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上の耐熱性に優れた材料で形成されることが好ましい。具体的には、SUS、またはアルミナ系材料、シリカ系材料、チタン系材料等のセラミックス系材料を好ましく用いることができる。なお、基板1の厚みは、 $50\mu m$ 以上にすることが好ましい。

#### 【0023】

電解質3の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば $(\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr}) (\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3$ , スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ), イツトリア安定化ジルコニア(YSZ)などのセラミックス系材料を用いることができる。

#### 【0024】

燃料極5及び空気極7は、セラミックス粉末材料により形成することができる。このとき用いられる粉末の粒径は、通常 $10\text{nm}\sim100\mu m$ であり、好ましくは $100\text{nm}\sim10\mu m$ である。

#### 【0025】

燃料極5を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ニッケルと酸素イオン伝導性材料の混合物を用いることができる。このとき用いられる酸素イオ

ン伝導性材料としては、例えば (Ce, Sm) O<sub>3</sub>, (Ce, Gd) O<sub>3</sub>などのセリウム系、(La, Sr) (Ga, Mg) O<sub>3</sub>などのランタンガレード系、スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) やイットリア安定化ジルコニア (YSZ)などのジルコニア系などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を挙げることができ、このようなセラミックス材料と、ニッケルとの混合物で燃料極 5 を形成することができる。このうち、ニッケル-セリウム系酸化物のサーメットで燃料極 5 を形成することが特に好ましい。なお、酸素イオン伝導性セラミックス材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1種を単独で、或いは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0026】

空気極 7 を形成するセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物を使用することができる。具体的には (Sm, Sr) CoO<sub>3</sub>, (La, Sr) MnO<sub>3</sub>, (La, Sr) CoO<sub>3</sub>, (La, Sr) (Fe, Co) O<sub>3</sub>, (La, Sr) (Fe, Co, Ni) O<sub>3</sub>などを挙げることができ、好ましくは (Sm, Sr) CoO<sub>3</sub>である。これらセラミックス粉末は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を混合して使用することもできる。

#### 【0027】

また、インターフェクター 9 は、Pt, Au, SUS, 又は La (Cr, Mg) O<sub>3</sub>, (La, Ca) CrO<sub>3</sub>, (La, Sr) CrO<sub>3</sub>などのクロム系材料によって形成することができ、これらのうちの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0028】

上記電解質 3、燃料極 5、及び空気極 7 は、上述した材料を主成分として、さらにワニス、感光性高分子、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。そして、これら空気極 3、燃料極 5、及び電解質 7 の膜厚は焼結後に 1 μm ~ 500 μm となるように形成するが、10 μm ~ 100 μm とすることが好ましい。また、インターフェクター 9 に対しても、上記と同様の添加物を加えることにより形成される。



**【0029】**

上記のように構成された燃料電池は、次のように発電が行われる。まず、単電池セルCが形成された基板1の一方面上に、メタンやエタンなどの炭化水素からなる燃料ガスと空気との混合ガスを高温の状態（例えば、400～1000°C）で供給する。これにより、燃料極5と空気極7との間の電解質3の表層付近で、イオン伝導が起こって発電が行われる。

**【0030】**

このように本実施形態に係る燃料電池では、電解質3の表層付近以外の部分が電池反応に寄与していないことから、電解質3を薄膜化することができ、製造コストを低減することができる。このとき、電解質3は基板1上に支持されているため、電解質3を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。

**【0031】**

また、複数の単電池セルC間を上記のようにインターフコネクター9で直列に接続することで、多電池セルとすることができます、これによって高電圧の取り出しが可能となる。

**【0032】**

次に、上述した燃料電池の製造方法の一例を、図3を参照しつつ説明する。まず、上述した電解質3、燃料極5、及び空気極7用の粉末材料を主成分として、これらそれぞれにワニス、感光性高分子、有機溶媒などを適量加えて混練し、電解質ペースト、燃料極ペースト、空気極ペーストをそれぞれ作成する。各ペーストの粘度は、次に説明するスクリーン印刷に適合するように $10^3\sim10^6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度であることが好ましい。同様に、インターフコネクター用ペーストも、上述した粉末材料にワニス等の添加物を加えて作成しておく。このペーストの粘度は上述したものと同じである。

**【0033】**

次に、基板1上にスクリーン印刷法によって電解質ペーストを塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥を行うことにより、電解質3を形成する（図3（a））。続いて、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により電解質上の複数個所に帯状。

に塗布した後、所定の時間及び温度で乾燥・焼結し、複数の燃料極5を形成する（図3（b））。これに続いて、各燃料極5と対向する位置それぞれに、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布し、所定時間及び温度で乾燥・焼結することにより、複数の単電池セルCを形成する（図3（c））。最後に、複数の単電池セルCを直列に接続するように、単電池セルC間にインターロネクター用ペーストをスクリーン印刷法によって線状に塗布し、インターロネクター9を形成する（図3（d））。

#### 【0034】

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。例えば、上記実施形態では、基板3の一方面にのみ電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成しているが、基板3の他方面にこれらを形成してもよい。このときの製造方法としては、例えば基板3の一方面に電解質3、燃料極5、及び空気極7を形成する各工程において、基板3の他方面にも電解質、燃料極、及び空気極をそれぞれ同様に形成し、基板3の両面に同じ形態の電池を形成する。こうすることで、燃料電池をコンパクトにしたままで、高い発電出力を得ることができる。

#### 【0035】

また、上記説明では、複数の単電池セルCをインターロネクター9によって直列に接続しているが、並列に接続することもできる。例えば、図4（a）に示すように、2個の単電池セルCの燃料極5同士、及び空気極7同士をインターロネクター9によって接続することができ、これによって高電流の取り出しが可能となる。或いは、図4（b）に示すように、直列接続と並列接続とを混在させることができる。このような組み合わせにより、高電圧且つ高電流を取り出すことができる。なお、複数の単電池セルCを用いず、1個の単電池セルCで燃料電池を構成することができるのは勿論である。

#### 【0036】

また、上述した製造方法においては、各ペーストの塗布にスクリーン印刷法を用いているが、これに限定されるものではなく、リソグラフィー法、ロールコート法、グラビアロールコート法、ディスペンサーコート法、その他一般的な印刷

法を用いることができ、印刷後の後工程として、静水圧プレス、油圧プレス、その他一般的なプレス工程を用いることもできる。

### 【0037】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

### 【0038】

実施例として図5に示す固体酸化物形燃料電池を作成する。図5(a)は実施例に係る燃料電池の平面図、図5(b)はその断面図である。電解質材料としてGDC [(Ga, Sm) O<sub>3</sub>] 粉末(0.1~10 μm、平均粒径3 μm)を使用し、セルロース系ワニスを混合し、電解質ペーストを作製した。電解質ペーストの粘度はスクリーン印刷法に適した5×10<sup>5</sup>mPa·sとした。また、燃料極材料として、酸化ニッケル(NiO)粉末(粒径0.01~1 μm、平均粒径0.1 μm)と、SDC [(Ce, Sm) O<sub>3</sub>] 粉末(粒径1~10 μm、平均粒径5 μm)とを重量比で7:3となるように混合した後、セルロース系ワニスを混合し、燃料極ペーストを作製した。燃料極ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した5×10<sup>5</sup>mPa·sとした。また、空気極材料として、SSC [(Sm, Sr) CoO<sub>3</sub>] 粉末(0.1~10 μm、平均粒径3 μm)を使用し、セルロース系ワニスを混合して空気極ペーストを作製した。空気極ペーストの粘度も同様にスクリーン印刷法に適した5×10<sup>5</sup>mPa·sとした。基板1には、厚みが1mmで10mm角のアルミナ系基板を使用した。

### 【0039】

次に、基板1上に上述した電解質ペーストをスクリーン印刷法によって10mm角の大きさに、塗布厚み30 μmになるように塗布した後、130℃で15分間乾燥し電解質3を形成した。そして、燃料極ペーストをスクリーン印刷法によつて幅500 μm、長さ7mm、塗布厚み30 μmとなるように塗布した。そして、130℃で15分間乾燥した後、1450℃で1時間焼結し燃料極5を形成した。続いて、上記電解質3の同一面上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。このとき、空気極ペーストが、幅500 μm、長さ7mm、塗布厚み30 μm、燃料極との間隔500 μmとなるように塗布した。そして、

燃料極と同様に、130°Cで15分間乾燥した後、1200°Cで1時間焼結し空気極7を形成した。以上の工程によって1個の単電池セルを備えた固体酸化物形燃料電池を製造した。

#### 【0040】

また、この実施例と対比する比較例を次のように製造した。この比較例では、10mm角、厚み1mmの電解質を準備し、これを基板として用いた。そして、この電解質上に、実施例と同様の寸法の燃料極及び空気極を、同様の方法で形成した。

#### 【0041】

こうして製造された実施例及び比較例に対して、次のような評価実験を行った。すなわち、メタンと酸素との混合ガスを800°Cで導入し、 $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$ の反応を起こさせることで、燃料極5である酸化ニッケルを還元処理し、電流-電圧特性の評価を行った。なお、還元処理を行うには、上記混合ガスの代わりに水素ガスを導入してもよい。

#### 【0042】

その結果、最高出力密度は、比較例で150mW/cm<sup>2</sup>であるのに対し、実施例では145mW/cm<sup>2</sup>を得ることができた。すなわち、実施例では電解質の厚みが比較例の約1/3となっても、ほぼ同等の性能が得られることが確認された。

#### 【0043】

##### 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の燃料電池によれば、脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

###### 【図1】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態の一部拡大断面図である。

###### 【図2】

図1に示す燃料電池の概略平面図である。

**【図3】**

図1に示す燃料電池の製造方法の一例を示す図である。

**【図4】**

図2に示す燃料電池の他の例を示す平面図である。

**【図5】**

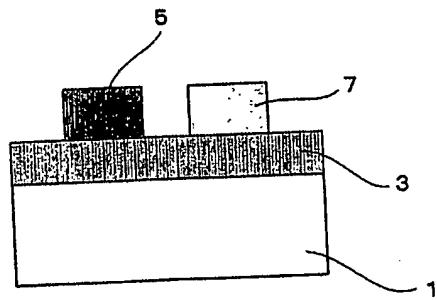
実施例に係る燃料電池の平面図である。

**【符号の説明】**

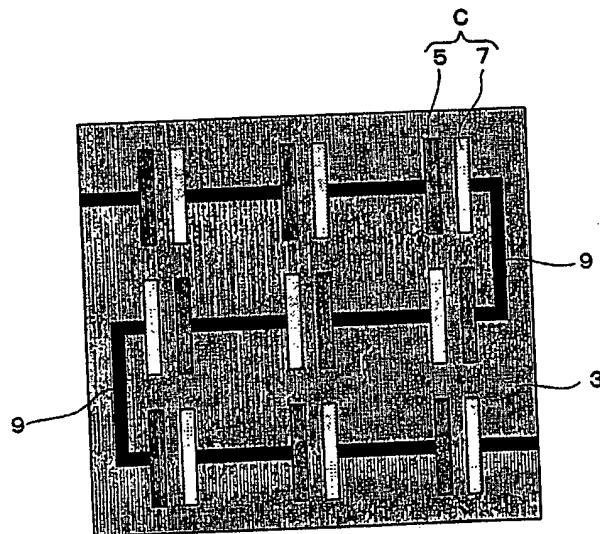
- 1 基板
- 3 燃料極
- 5 空気極
- 9 インターコネクター

【書類名】 図面

【図 1】

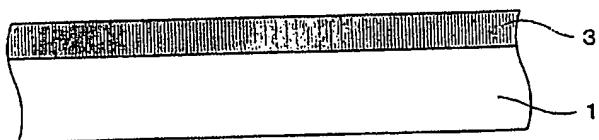


【図 2】

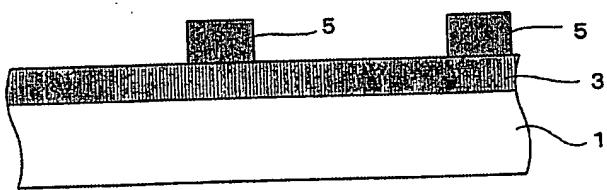


【図3】

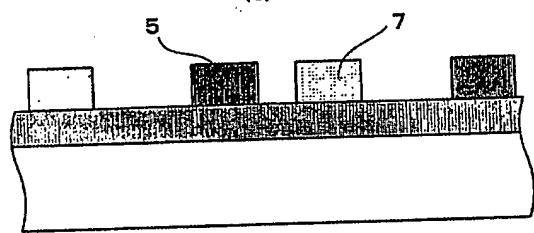
(a)



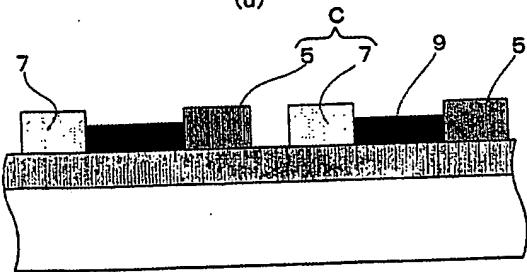
(b)



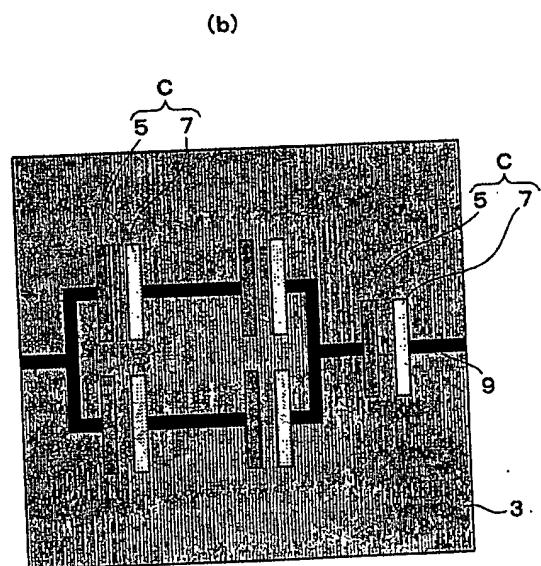
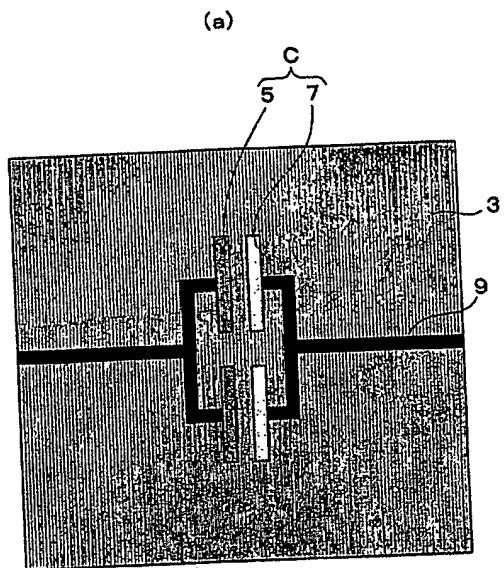
(c)



(d)

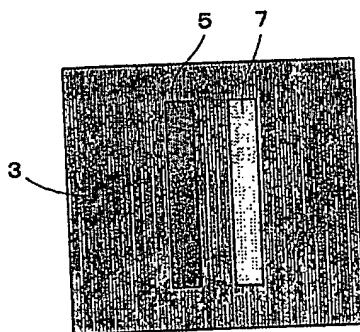


【図4】

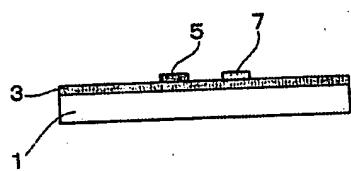


【図5】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 脆弱性を改善できるとともに、低コスト化を図ることができ、しかも高い発電出力を得ることができる固形酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 この固体酸化物形燃料電池は、基板1と、この基板1の一方に配置される電解質3と、電解質3の同一面上に所定間隔をおいて配置される燃料極5及び空気極7とを備えている。この構成によれば、電解質3の表層付近以外の部分が電池反応に寄与していないことから、電解質3を薄膜化することができる。このとき、電解質3は基板1上に支持され、製造コストを低減することができる。このとき、電解質3は基板1上に支持されているため、電解質3を薄膜化しても振動や熱サイクルに対する高い耐久性を維持することができる。

【選択図】 図1

特願 2003-182618

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社

住所  
氏名